

**Untersuchungen zur allotropen Umwandlung
des Kobalts**

Werner Ludwig



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen zur allotropen Umwandlung des Kobalts

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Werner Ludwig

1959



5349/60

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

Tag der mündlichen Prüfung: 27.1.60

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

danke ich für seine vielfältige Hilfe und die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Untersuchungen an pulverförmigem Kobalt	3
Untersuchungen an Elektrolytkobalt	8
Darstellung der Präparate	8
Fasertexturen der Elektrolytkobaltpräparate	9
Umwandlung der Elektrolytkobaltpräparate	17
Beobachtungen bei α/β -Mischpräparaten	23
Untersuchungen an einem Einkristallpräparat	25
Schlussfolgerungen	36
Zusammenfassung	38
Literaturverzeichnis	40

Einleitung

Das metallische Kobalt kann in zwei allotropen Formen vorkommen, der hexagonalen und der kubischen dichtesten Kugelpackung, wovon die erste bis etwa 450°C beständig ist, die zweite oberhalb dieser Temperatur bis herauf zum Schmelzpunkt ihren Stabilitätsbereich besitzt. Die Phasenumwandlung zwischen diesen beiden Modifikationen ist wegen eines besonderen Mechanismus von Interesse, den man als Umklappen bezeichnet. Ein solcher Vorgang vollzieht sich nicht, wie das sonst bei den weitaus meisten Kristallumwandlungen der Fall ist, allmählich und längs einer Phasengrenze, sondern erfolgt innerhalb eines ganzen Kriställchens oder zumindest grösserer Kristallbereiche praktisch spontan. Diese Umwandlungsart ist nach der Modellvorstellung nur möglich, wenn der Übergang zwischen den beiden Kristallstrukturen durch eine Parallelverschiebung ganzer Gitterebenen gegeneinander erreicht werden kann. Die beteiligten Modifikationen müssen also Gitterebenen mit gleicher oder nahezu gleichartiger Besetzung mit Gitterbausteinen aufweisen und ihre Röntgenaufnahmen teilweise entsprechende Reflexe zeigen. Die Fortpflanzungsrichtung der Umwandlung, die etwa mit Schallgeschwindigkeit abläuft, liegt senkrecht zu diesen Ebenen, fällt also mit einer wichtigen kristallographischen Richtung im Kristall zusammen. Bei der α/β -Umwandlung des Kobalts ^{†)} ist ein solcher Vorgang vorstellbar durch ein Gleiten der dichtest-gepackten Ebenen (0001) im hexagonalen α -Co, bzw. der Ebenen (111) im kubischen β -Kobalt. Die erwähnte Fortpflanzungsrichtung läge in diesem Fall also in Richtung der hexagonalen Hauptachse, bzw. in derjenigen einer Raumdiagonalen (vier Möglichkeiten) bei der kubischen Packung.

Kristallographische Umwandlungen, die mit so grosser Geschwindigkeit verlaufen, wurden zuerst bei einigen Metallen beobachtet und sind besonders von der Austenit - Martensit - Umlagerung her bekannt. Besonders gut beobachtbar ist diese Erscheinung bei der Umwandlung des Kaliumdichromats, da wegen der Durchsichtigkeit der Kristalle und der relativ niedrigen Umwandlungstemperatur (ca. 240°) eine direkte Betrachtung unter einem Polarisationsmikroskop leicht möglich ist. Bringt man ein geeignetes, durch Kristallisation aus wässriger Lösung erhaltenes Kriställchen zwischen die gekreuzten Nicol, eines Polarisationsmikroskopes und stellt auf Dunkelheit ein, so beobachtet man beim Aufheizen über die Umwandlungstemperatur ein plötzliches Aufhellen des ganzen Kristalls oder grösserer Kristallteile nacheinander. Beim Abkühlen erfolgt dann die Rückumwandlung, sofern der Kristall nicht zersprungen ist, in entsprechender Weise mit einem plötzlichen Dunkelwerden. Röntgenographische Untersuchungen ¹⁾ zeigten, dass die

^{†)} In dieser Arbeit soll die hexagonale Tieftemperaturform α , die kubische Hochtemperaturform β heissen.

¹⁾ Literaturangaben S. 38.

oben erwähnten Bedingungen für Umklappvorgänge hierbei erfüllt sind. Mit der Umwandlung des Kaliumdichromats ist erstmalig dieser Vorgang bei einem anorganischen Salz von G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS ² entdeckt worden.

Ein ganz entsprechender Vorgang wurde von L. KOFLER ³ bei der Korksäure (Umwandlungstemperatur ca. 90°) beobachtet und anschliessend von G.-M. SCHWAB und M. DEFFNER ⁴ näher untersucht und bestätigt. Bei späterer Wiederholung der Untersuchungen ⁵ konnte selbst bei demselben Präparat, das ursprünglich diese Erscheinungen zeigte, das Umklappen nicht wieder beobachtet werden. Eine ganze Reihe von Reinigungsoperationen führten zu keinem Erfolg. Die Korksäure zeigte nur eine Umwandlung bei 133°, die aber allmählich - mit deutlich sichtbarer Beckescher Linie -, also als gewöhnliche Phasengrenzreaktion verlief. Röntgenaufnahmen dieser Hochtemperaturmodifikation bei etwa 138° (Schmelzpunkt der Korksäure: 144°) liessen auch auf eine Kristallstruktur schliessen, die gar nicht durch Netzebenenverschiebung aus der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation entstehen kann, da die oben genannten kristallographischen Bedingungen für einen solchen Vorgang nicht erfüllt sind. Danach sollte zwischen 90 und 133° eine Modifikation beständig sein, die durch Umklappen aus den beiden erwähnten Formen hervorgehen kann, aber offenbar schwer fassbar ist. Möglicherweise kann der Umklappvorgang bei 90° einer gewissen Hemmung unterliegen, so dass in- zwischen der Stabilitätsbereich der nächsten Modifikation erreicht wird und die Umwandlung unmittelbar in diese erfolgt.

Um an einem anderen Beispiel Erscheinungen bei Umklappvorgängen zu untersuchen, die auch eventuell Beziehungen zum Verhalten der Korksäure aufweisen könnten, wurde die α/β -Umwandlung des Kobalts gewählt, mit der sich die vor- liegende Arbeit beschäftigt.

Untersuchungen an pulverförmigem Kobalt

Darstellung der Präparate.

Die Herstellung der pulverförmigen Präparate erfolgte durch Reduktion von Kobaltoxyd und Kobaltformiat im Wasserstoffstrom. Um die reine bei Raumtemperatur stabile, hexagonale Form des Kobalts zu erhalten, mussten gewisse Bedingungen eingehalten werden, da es sich zeigte, dass nicht nur bei Reduktionstemperaturen oberhalb des in der Literatur angegebenen Umwandlungspunktes von ca. 450° , sondern auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (etwa 350°) beträchtliche Anteile von kubischer Modifikation entstehen können, die sich beim Abkühlen nicht oder nicht vollständig in die α -Form umwandeln. Als gut geeignete Kobaltverbindung für die Darstellung von reinem α -Kobalt erwies sich das Formiat. Es lässt sich bei genügend tiefen Temperaturen reduzieren und liefert dabei ein feines Pulver, dessen DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen keine feststellbaren kubischen Reflexe enthalten. Man geht dabei am besten so vor, dass man unter Wasserstoffatmosphäre so langsam aufheizt, dass noch unterhalb 300° die Reduktion weitgehend vollständig ist. Anschliessend kann dann unbeschadet noch auf 400° erhitzt werden. Die Röntgenreflexe eines solchen Präparats sind infolge der geringen Kristallgrösse (10^{-5} cm) diffus.

Um etwas gröbere Kristalle zu erhalten, die scharfe Reflexe zeigen, geht man besser von Kobaltoxyd (hergestellt durch Erhitzen von Nitrat) aus, doch erhält man so wegen der erforderlichen höheren Reaktionstemperatur Präparate mit zumindest geringen Anteilen kubischer Modifikation. Aus dem oben erwähnten, sehr feinen α -Kobalt durch Tempern ein gröberes Pulver der reinen α -Modifikation zu erhalten, gelingt nicht, was sich aus den weiteren Untersuchungen noch erklären wird.

Als Ausgangsmaterialien dienten Kobaltcarbonat und -nitrat "reinst nickelfrei" der Firma MERCK. Bei dem verwendeten Wasserstoff handelte es sich wie auch bei allen später angeführten Untersuchungen um reinen Elektrolytwasserstoff.

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Umwandlung des feinpulvrigen Kobalts diente eine SEEMANN-Hochtemperaturkammer, eine modifizierte DEBYE-SCHERRER-Zylinderkamera mit einem Radius von 6 cm, die es ermöglicht, bei Präparattemperaturen bis 1300°C Pulveraufnahmen zu machen. Da man mit dieser Kammer jeweils sechs Aufnahmen untereinander auf einem Film machen kann, war es möglich, den ganzen Umwandlungszyklus oder einen bestimmten Teil davon, ohne dass zwischendurch abgekühlt werden musste, aufzunehmen. Die verwendete Röntgenstrahlung war die einer "technischen Röntgenröhre" mit Eisenantikathode

und vorgelegtem Mn-Filter zur Absorption der $K\beta$ -Strahlung. Die Röhre wurde mit einer Wechselspannung von 45 KV_s bei 15 mA betrieben, wobei die jeweilige Aufnahmezeit 5 Stunden betrug.

Die Präparate wurden stufenweise aufgeheizt bzw. abgekühlt und nach jedem Temperaturschritt aufgenommen. Sie befanden sich dabei zum Schutz vor Oxydation dauernd in einer Wasserstoffatmosphäre. Diese wie auch die folgenden Beobachtungen beziehen sich also auf mit H₂ gesättigtes Kobalt.

Bei Zimmertemperatur wurde das in Abb. 1a dargestellte Röntgendiagramm der reinen α -Form erhalten. Mit steigender Temperatur änderte sich bis etwa 550°, ausser der Abnahme der ϑ -Werte für die einzelnen Reflexe infolge der Änderungen der Gitterkonstanten, daran nichts. Erst oberhalb 550° begannen die kubischen Reflexe mit merklicher Intensität aufzutreten. Von hier an nahmen die kubischen Anteile entsprechend der Temperaturerhöhung von Aufnahme zu Aufnahme schrittweise zu, und erst oberhalb 700° war die vollständige Umwandlung in die β -Form erreicht. Die Aufnahmen bei fallender Temperatur zeigten, dass sich die einmal gebildete kubische Modifikation dieses feinpulvrigen Kobalts nicht wieder in die bei Zimmertemperatur stabile hexagonale Form zurückverwandelt. Die Geschwindigkeit des Abkühlens ist dabei belanglos. Abb. 1b zeigt das Diagramm der reinen kubischen Form. Bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ ist bei derartigen Präparaten offenbar die Menge an gebildeter β -Form weitgehend unabhängig von der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung und daher das erhaltene Ergebnis auch unabhängig von der Erhitzungszeit. Wiederholt man nämlich eine Aufnahme, die hexagonale und kubische Reflexe enthält, nach einigen Stunden, ohne die Temperatur zwischendurch verändert zu haben, so bleiben die Intensitätsverhältnisse der kubischen zu den hexagonalen Reflexen etwa gleich. Bei solchen sehr schwer umwandelbaren Präparaten stellt sich also innerhalb relativ kurzer Zeit beim Aufheizen auf eine bestimmte Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes ein bestimmtes Verhältnis der beiden Modifikationen ein, das praktisch nur von der Beschaffenheit des betreffenden Präparates abhängt. Die Umwandlung vollzieht sich so, als ob die einzelnen Kriställchen oder Kristallbereiche dabei eine verschieden grosse Hemmung zu überwinden hätten. Während die Umwandlung in die Hochtemperaturform schliesslich durch starkes Erhitzen erzwungen werden kann, besteht für die Rückumwandlung keine entsprechende Möglichkeit. Kobaltpulver, das durch Reduktion bei höherer Temperatur erhalten wurde, also ein nicht so feines Pulver darstellt und schon von vornherein kubische Anteile enthält, verhält sich ähnlich, nur dass hier die Rückumwandlung nicht mehr vollständig unterbleibt. Jedoch bildet immer noch die kubische Form den Hauptanteil nach dem Abkühlen. Durch Tempern bei Temperaturen von mindestens 900 bis 1000° konnten schliesslich auch diejenigen Präparate teilweise zur Rückumwandlung veranlasst werden, die eine solche zunächst nicht zeigten.

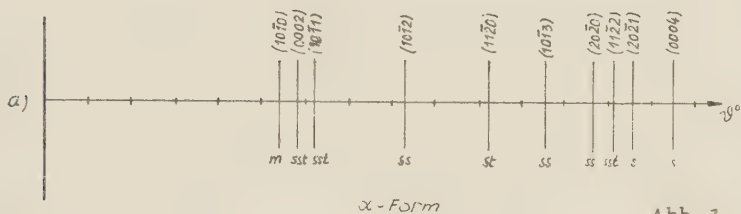
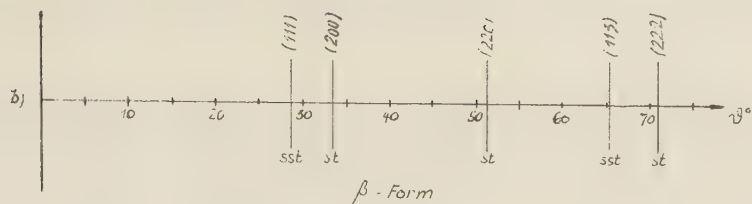


Abb. 1

Tabelle 1

(hkl)		I beob.	I norm.	(hkl)		I beob.
(10 $\bar{1}$ 0)	26.7	m	m	-	-	-
(0002)	28.5	sst	st	(111)	28.4	sst
(10 $\bar{1}$ 1)	30.5	sst	sst	-	-	-
-	-	-	-	(200)	33.2	st
(10 $\bar{1}$ 2)	40.9	ss	m	-	-	-
(11 $\bar{2}$ 0)	50.7	st	st	(220)	50.4	st
(10 $\bar{1}$ 3)	57.5	ss	st	-	-	-
(20 $\bar{2}$ 0)	63.2	ss	s	-	-	-
(11 $\bar{2}$ 2)	65.2	sst	sst	(113)	65.1	sst
(20 $\bar{2}$ 1)	67.4	s	st	-	-	-
(0004)	72.2	s	m	(222)	71.1	st

Vollständige Rückumwandlung konnte jedoch bei den erwähnten Präparaten - solange sie pulverförmig blieben - auch durch tagelanges Tempern bei weitem nicht erreicht werden.

Ein Vergleich der beiden Diagramme in Abb. 1 bzw. der ϑ -Werte in Tabelle 1 lässt erkennen, dass einzelne Reflexe des hexagonalen Kobalts mit solchen der kubischen Form zusammenfallen. Bei der Voraussetzung idealer dichtester Kugelpackungen sollte das für die Reflexe (0002) u. (111), ($11\bar{2}0$) u. (220), ($11\bar{2}2$) u. (311) und (0004) u. (222) gelten. (In Tabelle 1 sind diese Wertepaare jeweils in einer Zeile angeführt.) Das ist bei den Reflexen niedriger Ordnung auch der Fall, bei denjenigen höherer Ordnung tritt jedoch eine Aufspaltung ein. Bei der verwendeten $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung tauchen die Reflexe (0004) und (222) schon deutlich getrennt in einigem Abstand nebeneinander auf. Dabei ist die Linie mit dem etwas grösseren ϑ der hexagonale Reflex (0004). Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass die Abstände der dichtest gepackten Ebenen ABAB . . . (Gitterebenenabstand $d_{(0002)} = c/2$) in der hexagonalen Packung etwas kleiner sind als diejenigen der entsprechenden Ebenen ABCABC . . . ($d_{(111)}$) in der kubischen Anordnung. Das Achsenverhältnis c/a , das bei idealer hexagonal-dichtester Kugelpackung - infolge der geometrischen Beziehung zwischen Ebenenabstand und Kugelradius - 1.633 . . . sein müsste, ist bei der stabilen hexagonalen α -Form des Kobalts etwas kleiner und beträgt etwa 1.62. Diese Abweichung in der einen oder anderen Richtung wird auch bei "hexagonal-dichtesten Kugelpackungen" anderer Metalle beobachtet. Bei kubischer Anordnung ist eine entsprechende Abweichung naturgemäss nicht möglich. Hier gibt es vier Richtungen an Stelle der einen in der hexagonalen Packung, nämlich die Richtung der Raumdiagonalen der würfelförmigen Elementarzelle, längs welcher man sich die Struktur aus dichtestgepackten Kugelschichten aufgebaut denken kann. Ändert sich hierbei der Schichtenabstand längs jeder Würfeldiagonale gleichmässig, so erhält man eine Struktur, die in gleicher Weise durch eine dichteste Kugelpackung beschrieben werden kann; man müsste nur einen entsprechend veränderten Kugelradius einführen. So etwas geschieht z.B. bei der thermischen Ausdehnung etwa des β -Kobalts. Jede ungleichmässige Änderung dieser Art würde jedoch einen Wechsel des Kristallsystems zur Folge haben.

Dass die Abweichung des Achsenverhältnisses c/a vom idealen Wert praktisch nur auf den geringeren Abstand der dichtestgepackten Ebenen in der hexagonalen Packung gegenüber der kubischen zurückzuführen ist, kann aus Tabelle 1 leicht abgelesen werden. Den deutlichsten Unterschied zum entsprechenden kubischen Reflex zeigt die Linie (0004), deren ϑ -Wert (von der immer gleichen Wellenlänge abgesehen) ja ausschliesslich von der Gitterkonstanten c bestimmt wird. Andererseits fällt der Reflex ($11\bar{2}0$) exakt mit (220) zusammen, für dessen ϑ -Wert, da $1 = 0$, nur die Gitterkonstante a_{hex} verantwortlich ist.

Die übrigen in Frage kommenden Reflexe zeigen eine Abweichung, die zwischen diesen beiden Extremen liegt, teils wegen der niedrigeren Ordnung, teils wegen des geringeren Einflusses der Gitterkonstante c auf den ϑ -Wert, da h bzw. $k \neq 0$.

Die in Tabelle 1 angeführten ϑ -Werte sind aus einer grösseren Anzahl von Aufnahmen berechnet worden. Die Streuung betrug $\pm 0.05^\circ$. Es wurde keine Absorptionskorrektur angebracht, da eine solche für die angestellten Untersuchungen belanglos ist. Für Präzisionsmessungen sind die Aufnahmen der verwendeten Hochtemperaturkammer nicht geeignet. Die Gitterkonstanten des Kobalts sind jedoch aus der Literatur bereits bekannt. ^{*)}

Die Änderungen der Ebenenabstände $d_{(111)}$ und $d_{(0002)}$ mit der Temperatur, bzw. die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der Würfel diagonale und in Richtung der hexagonalen Hauptachse, sind annähernd gleich, denn die auf Änderungen der entsprechenden Gitterkonstanten sehr empfindlichen Reflexe (222) und (0004) zeigen mit steigender Temperatur nur eine langsame Annäherung. Bei 600° , etwa oberhalb der eigentlichen Umwandlungstemperatur, beträgt der Abstand dieser beiden Linien noch etwa 70% des aus Abb. 1 ersichtlichen, für Zimmertemperatur gültigen. Die Umwandlung ist deshalb, auch wenn sie infolge starker Hemmung erst bei höheren Temperaturen abläuft, stets mit einer sprunghaften Änderung des Abstandes der dichtest-gepackten Ebenen verbunden, erfolgt also nicht erst bei Temperaturen, bei welchen sich diese angeglichen haben.

Käufliches Kobaltpulver besteht in Übereinstimmung mit den bei den Hochtemperaturaufnahmen gemachten Beobachtungen im allgemeinen immer aus beiden Modifikationen, da bei der Herstellung in der Regel höhere Reduktionstemperaturen verwendet werden. So bestand z.B. ein "Kobaltpulver 98-99%" der Firma Riedel de Haën aus etwa gleichen Teilen α - und β -Form. In auffallendem Gegensatz dazu zeigte jedoch granuliertes Kobalt gleichen Reinheitsgrades von derselben Firma keinerlei feststellbare kubische Reflexe. Letzteres hatte zweifellos, da es ja aus der Schmelze erhalten wurde, in rein kubischer Form vorgelegen. Auch die relativ rasche Abkühlung bei der Herstellung konnte die vollständige Umwandlung in die Tieftemperaturform nicht beeinflussen. Bei beiden Proben handelte es sich, wie erwähnt, um Metall relativ geringer Reinheit, doch mit gleicher prozentualer Verunreinigung. Diese Tatsache lässt natürlich keinen Schluss auf eine Unabhängigkeit der Hemmung bei der Umwandlung von Verunreinigungen zu. Abgesehen davon, dass sich verschiedenartige Fremdstoffe unterschiedlich auswirken könnten, besteht ja für das granuliertes Kobalt noch die Möglichkeit einer Ausscheidung von störenden Verunreinigungen aus dem Kristallverband bei der Kristallisation aus der Schmelze. Immerhin wird nahegelegt, besonders wenn man die mehr oder weniger träge Umwandlung aller untersuchten pulverförmigen Präparate berücksichtigt, dass eventuell neben Verunreinigungen auch

^{*)} Eigene Werte, die aus Rückstrahlaufnahmen gewonnen wurden, auf S. 15.

Kristallgrösse, Gitterstörungen usw. eine wesentliche Rolle spielen könnten. Um eine Entscheidung fällen zu können, schien es angebracht, von den schwer umwandelbaren pulverförmigen Präparaten abzugehen und die weiteren Untersuchungen an kompaktem, polykristallinem Material vorzunehmen.

Untersuchungen an Elektrolytkobalt

Darstellung der Präparate

Als Methode zur Herstellung von kompaktem Kobalt verschiedener Beschaffenheit bot sich die variationsreiche elektrolytische Abscheidung an. Durch Elektrolyse von wässrigen Kobaltsalzlösungen wechselnder Zusammensetzung und unter verschiedenen Bedingungen wurde eine Reihe von Präparaten in der direkt zur Aufnahme in einer Röntgenkammer geeigneten zylindrischen Form hergestellt. Dazu wurde jeweils ein als Kathode dienender dünner Platindraht mit einer genügend dicken Schicht des zur Untersuchung bestimmten Metalls überzogen. Um keine störenden Röntgenreflexe des Platins zu erhalten, genügt schon eine Schichtdicke von weniger als 0.1 mm. Es wurden Präparate von einem Durchmesser von 0.5 mm hergestellt, der verwendete Platindraht war 0.1 mm stark. Bei den Schmelzpunkten des Platins und des Kobalts von 1774 und 1490°, war eine Diffusion von Pt in die zur Aufnahme gelangende Kobaltschicht (weniger als 0.1 mm) und damit eine eventuelle Beeinflussung der Umwandlung in dieser Schicht nicht zu befürchten, da die Präparattemperaturen während der Hochtemperaturaufnahmen im allgemeinen 700° nicht überschritten. Als Anode diente eine Elektrolytkobalt-Elektrode, die ebenfalls durch Abscheiden einer grösseren Menge Kobalts auf einer Platinelektrode aus reiner gesättigter Kobaltsulfatlösung hergestellt wurde. Eine Platinanode erwies sich insbesondere deswegen als ungeeignet, weil sich in diesem Fall eine sehr feinverteilte Kobalt[III]-Verbindung bildet, die die Beschaffenheit des sich abscheidenden Co stark beeinträchtigen kann, wenn sie als Suspension in den Kathodenraum gelangt. In solchen Fällen erhält man sehr schwer umwandelbare Kobaltpräparate.

Wie bei der Darstellung von α -Kobaltpulver wurde zunächst untersucht, unter welchen Bedingungen sich die reine hexagonale Modifikation bildet. Obwohl die Elektrolyse natürlich bei Temperaturen erfolgte, die weit vom Stabilitätsbereich der β -Form entfernt sind, schied sich das Metall nämlich doch nicht unbedingt in der reinen α -Form ab. Es wurden im Gegenteil Präparate erhalten, die bis zu einem Verhältnis von etwa 1:1 kubische Anteile enthielten. Eine Reihe von Elektrolysen zeigte, dass für das Auftreten von β -Form insbesondere die H_3O^+ -Ionenkonzentration verantwortlich ist und ausserdem noch die Stromdichte eine gewisse Rolle spielt. Oberhalb eines p_H von 4 schied sich bei beliebiger Stromdichte und bei Zimmertemperatur nur die α -Form ab. Bei fallendem p_H beginnt unterhalb

von etwa $p_H = 4$ schliesslich - zunächst nur bei grösserer Stromdichte - das Auftreten röntgenographisch nachweisbarer Mengen von β -Form. Mit fallendem p_H -Wert wird die Tendenz zur Abscheidung von metastabiler kubischer Modifikation immer grösser und wächst erwartungsgemäss auch mit steigender Stromdichte. Eine annähernd reine β -Form kann jedoch auf einem solchen elektrolytischen Wege direkt nicht erhalten werden. Der maximale Gehalt an β -Form, der unter den verwendeten Bedingungen erhalten werden kann, liegt bei ca. 50 bis 60%. Bei diesen Versuchen wurde mit Stromdichten von weniger als 1 mA/cm² bis 0.5 A/cm² elektrolysiert, immer bezogen auf die Oberfläche des als Kathode dienenden Platindrahtes. Als Elektrolyt diente eine gesättigte Kobaltsulfatlösung deren p_H jeweils mit NH₃ bzw. H₂SO₄ eingestellt wurde. Zusätze von anderen Anionen, wie Chlorid, Acetat, Nitrat, haben auch in grösseren Mengen (ca. $\frac{1}{3}$ des Kobalts in Form von CoCl₂, Co-Acetat bzw. Co-Nitrat zugesetzt) keine bedeutenden Änderungen hervorgerufen. Einen sehr starken Einfluss hat jedoch die Elektrolyttemperatur. Mit steigender Temperatur des Bades wird die Abscheidung der hexagonalen Modifikation so sehr begünstigt, dass alle Präparate, die oberhalb von 60° hergestellt wurden, unabhängig von allen sonstigen Bedingungen keine kubischen Reflexe mehr erkennen liessen. +) ⁶

Fasertexturen der Elektrolytkobaltpräparate

Die unter den verschiedenen elektrolytischen Bedingungen erhaltenen Präparate wiesen unterschiedlich stark ausgeprägte und auch verschiedenartige Texturen auf. Wegen der zylindrischen Form der Präparate und einer Überlagerung von Feldlinientextur und bevorzugten Orientierungen anderer Ursachen, z.B. Strömung im Kathodenfilm infolge von Dichtenunterschieden usw., wurden im allgemeinen Fasertexturen erhalten, deren Faserachsen mit der Zylinderachse zusammenfielen.

Da die Hochtemperaturkammer nur einen schmalen Bereich in der Nähe des Äquators aufzunehmen gestattet, für Texturaufnahmen also ungeeignet ist, wurden zunächst Debye-Scherrer-Aufnahmen in einer gewöhnlichen Zylinderkammer (SIEMENS-REINIGER) des üblichen Radius von $90/\pi$ und einer nutzbaren Filmbreite von 58 mm - entsprechend einem maximal messbaren Schichtlinienwinkel von $\mu = 45^\circ$ - gemacht.

Bezüglich der Textur schienen zuerst solche Präparate von besonderem Interesse, die hexagonale und kubische Reflexe lieferten, da man aus eventuellen

+) K. Aotani [Ibaraki Univ., Japan; Ref.: Chem. Abstr. 8922 cd (1951)] berichtet über ein Anwachsen des Verhältnisses β/α bei steigender Temperatur des Elektrolytbades. Bei den eigenen Untersuchungen wurde ein solcher entgegen-gesetzter Einfluss der Temperatur niemals festgestellt.

Beziehungen zwischen den Orientierungen der kubischen und der hexagonalen Kristalle gewisse Anhaltspunkte für den inneren Aufbau eines solchen 'Gemisches' der beiden Modifikationen erhalten könnte. Es wurden deshalb dazu einige Präparate bei niedrigem p_H und bei Zimmertemperatur (vgl. oben!) hergestellt. Dabei trat jedoch die Schwierigkeit in Erscheinung, dass gerade unter den Bedingungen, welche zur Abscheidung von β -Form enthaltenden Präparaten notwendig sind, sehr schlecht ausgeprägte oder gar nicht erkennbare Texturen entstehen. Besonders die kubischen Reflexe und natürlich die mit den kubischen Reflexen zusammenfallenden hexagonalen Linien wiesen keine auswertbaren Inhomogenitäten auf, da in unmittelbarem Zusammenhang mit der höheren Symmetrie des β -Kobalts die Reflexionslagen für die einzelnen Reflexe zahlreicher bzw. gleichmässiger auf die möglichen Lagen im Raum verteilt sind. Eine bevorzugte Orientierung muss bei kubischen Kristallen infolgedessen stärker ausgeprägt sein, die Abweichung der einzelnen Kriställchen von der die Orientierung charakterisierenden idealen Lage geringer sein als bei hexagonalen, um noch erkannt werden zu können.

Die Orientierung, bei der eine Raumdiagonale, $[111]$ -Richtung, der kubischen Bereiche parallel zu Hauptachse c der hexagonalen Bereiche liegt, hätte die Vermutung gestützt, dass infolge von sehr starken Stapelfehlern in der Schichtenfolge ABAB... grössere, bereits zur Reflexion von (200) fähige Kristallbereiche entstehen können. Eine solche Orientierung konnte jedoch auf diesem Wege aus den erwähnten Gründen nicht eindeutig festgestellt werden. Schwache Andeutungen von Inhomogenitäten, z.B. der Linien $(10\bar{1}0)$ (stärker im Äquator) und (200) (stärker am oberen und unteren Filmrand) sprachen jedoch eher für diese Orientierung, niemals dagegen. Sie wird durch später angeführte Beobachtungen ebenfalls wahrscheinlich gemacht. Das Auftreten von Stapelfehlern im hexagonalen Kobalt ist wegen der nach einem Umwandlungszyklus auftretenden relativ grossen Linienbreite bei den Reflexen $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(10\bar{1}3)$ lange bekannt. Es wurde sogar von verschiedenen Autoren eine definierte Wechselstruktur vermutet⁷, so etwa, dass hexagonal gepackte Bereiche in regelmässiger Weise jedoch in Anti-phase aufeinander folgen, z.B.: $\overline{A}B\overline{A}B \dots \overline{A}B\overline{C}B\overline{C} \dots \overline{B}C\overline{A}C\overline{A}$. Im einfachsten Fall würden also auf n Schichten mit dem Thrythmus AB... n Schichten mit dem Rhythmus BC... usw. folgen. In einer solchen Struktur wären bereits kubische Satelliten (oben durch Überstreichen angedeutet) bedingt durch jeden derartigen Phasenwechsel enthalten. Eine Regelmässigkeit der Schichtenfolge, die für eine definierte Überstruktur notwendig wäre, scheint jedoch schon auf Grund der bisherigen Beobachtungen fraglich.

Bei der Darstellung von Präparaten, die keine kubischen Reflexe, insbesondere (200), enthielten, also bei Elektrolysen mit einem p_H des Bades von grösser als etwa 4, wurden zwei verschiedenartige Texturen erhalten. Die Textur I wird unter wechselnden Elektrolyse-Bedingungen besonders häufig erhalten; sie tritt

bei den verschiedensten Elektrolytzusammensetzungen, Stromdichten, Badtemperaturen usw. in mehr oder weniger ausgeprägter Form auf. Besonders charakteristisch ist für sie das völlige Fehlen oder nur sehr schwache Auftreten der (sonst starken) Reflexe (0001) und die Tatsache, dass die Reflexe ($h0i0$) nur in Äquatornähe erscheinen. Träfe das nicht nur für den Messbereich von $\mu = \pm 45^\circ$, sondern ganz allgemein zu, so wäre die vorliegende Textur durch jede einzelnen dieser Beobachtungen bereits eindeutig bestimmt. Vollständiges Ausfallen von (0001) bedeutet, dass die entsprechenden Netzebenen parallel zum einfallenden Röntgenstrahl liegen, wenn das zylindrische Präparat mit seiner Längsachse senkrecht zur Äquatorebene und senkrecht zum Röntgenstrahl steht (entsprechend der verwendeten Kammer). Da es für das Aussehen der Aufnahme gleichgültig war, ob das Präparat gedreht wurde oder nicht, würde also eine Fasertextur mit der [0001]-Richtung als Faserachse, die mit der Zylinderachse des Präparats zusammenfällt, vorliegen. Zum gleichen Ergebnis führt ein ausschliessliches Auftauchen im Äquator der Reflexe ($h0i0$), was nur darauf zurückzuführen ist, dass sämtliche gleichwertigen Ebenen ($h0i0$) senkrecht auf der Äquatorebene stehen und damit parallel zur Präparatachse liegen. Berücksichtigt man aber nun noch, dass der Reflex ($10\bar{1}0$) nur unter dem richtigen Schichtlinienwinkel verstärkt auftaucht, ($11\bar{2}0$) eine Verstärkung im Äquator aufweist usw., so wird die erwähnte Textur schliesslich bestätigt. Tabelle 2 erlaubt einen Vergleich der berechneten Werte für den Schichtlinienwinkel μ mit den Beobachtungen. Wegen φ und δ_0 vergleiche S. 12.

Tabelle 2

(hki1)	I norm.	I beob.	μ ber.	μ beob.	φ	δ_0	ϑ
($10\bar{1}0$)	m	sst	0	0	90	90	26.7
(0002)	st	-	-	-	0	-	28.5
($10\bar{1}1$)	sst	sst	28.6	28-29	61.9	56.9	30.5
($10\bar{1}2$)	m	-	73	-	43.1	-	40.9
($11\bar{2}0$)	st	sst	0	0	90	90	50.7
($10\bar{1}3$)	st	ss	-	-	32	-	57.5
($20\bar{2}0$)	s	m	0	0	90	90	63.2
($11\bar{2}2$)	sst	st	73	homog.	58.3	homog.	65.2
($20\bar{2}1$)	st	st	28.6	"	75	"	67.4
(0004)	m	-	-	-	90	-	72.2

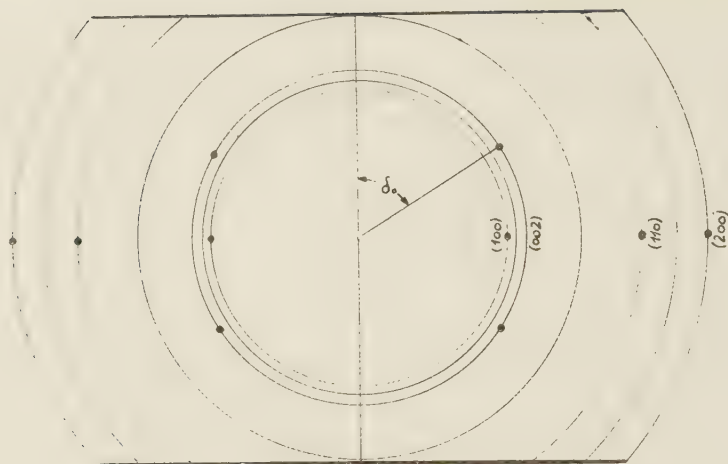


Abb. 2 Polfigur der Textur I

Bei Textur I handelt es sich also um ein Präparat, dessen einzelne Kriställchen mit der hexagonalen Hauptachse c bevorzugt parallel zueinander und zur Präparat-Längsachse liegen. Die Genauigkeit, mit der die ideale Orientierung eingehalten wird, betrug in den günstigsten Fällen ca. $\pm 5^\circ$, bezogen auf die Neigung der c -Achse gegen die Zylinderachse des Präparats und gemessen an der Ausdehnung des Reflexes $(10\bar{1}0)$ in der Äquatorgegend (maximale Abweichung vom Äquator). Eine erkennbare Auswirkung der Textur auf die Reflexe mit grossem ϑ bestand deshalb lediglich noch in einer Abweichung von der normalen Intensität, Unterschiede in der Schwärzung längs der einzelnen Linien ($(11\bar{2}2)$ und $(20\bar{2}1)$) waren kaum mehr festzustellen. Tabelle 2 zeigt den Vergleich mit den normalen Intensitäten eines polykristallinen Präparats mit idealer regelloser Orientierung. Bemerkenswert sind noch besonders die Reflexe $(10\bar{1}2)$ und $(10\bar{1}3)$, die ausfallen oder in gerade wahrnehmbarer Andeutung auf dem Film erscheinen. μ ist für $(10\bar{1}2)$ grösser als 45° und liegt damit ausserhalb des zur Aufnahme gelangenden Bereiches. Für $(10\bar{1}3)$ ergibt sich bei der vorliegenden Orientierung $\sin \mu > 1$ und es wird überhaupt keine Reflexionslage erreicht. Für den Zusammenhang zwischen μ , φ , ϑ , δ gilt: $\sin \mu = 2 \sin \vartheta \cdot \cos \varphi$; $\cos \delta = \cos \varphi / \cos \vartheta$, wobei μ der Schichtlinienwinkel, φ die Neigung der Normalen der reflektierenden Netzebenenschar gegen die Drehachse (= Präparatachse) und ϑ der Reflexionswinkel ($\sin \vartheta_{(hkl)} = \lambda / 2d_{(hkl)}$) ist. Über die Bedeutung von δ siehe Polfigur in Abb. 2 oder Abb. 3, die als idealisierte Aufnahme mit ebenem Film aufgefasst werden kann. Die konzentrischen Kreise haben Radien vom Betrage der entsprechenden ϑ -Werte. Die Werte für δ wurden aus den beobachteten μ erhalten, φ wurde unter Verwendung des Verhältnisses $c/a = 1,62$ berechnet.

Die Textur II konnte nur erhalten werden, wenn als Elektrolyt reinste gesättigte Kobaltsulfatlösung ohne jeden Zusatz verwendet und mit einer Stromdichte bis 20 mA/cm^2 (wieder bezogen auf die eingetauchte Oberfläche des Platindrahts) bei Zimmertemperatur elektrolysiert wurde. Der pH -Wert der sorgfältig staubfrei gehaltenen Lösung lag dabei nur wenig unter dem Neutralpunkt. Das Elektrolytbad wurde einfach durch Auflösen von $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ in heissem, destilliertem Wasser und Filtrieren durch eine Glasfritte unmittelbar in das peinlich gereinigte Elektrolysegefäß erhalten. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur im Exsikkator wurde elektrolysiert. Höhere Stromdichte als oben angegeben ergab unter sonst gleichen Bedingungen sofort eine schlechter ausgeprägte Textur. In gleicher Weise wirkte sich eine Temperaturerhöhung des Elektrolyten aus. Dabei entstanden Präparate, die nur noch in der Abweichung von den normalen Intensitäten der einzelnen Röntgenreflexe gewisse Beziehungen zur Textur II erkennen liessen, sonst aber homogene Linien (innerhalb des Messbereichs) lieferten. Zusätze irgendwelcher Art führten bei dem stark inhibitorempfindlichen Metall sofort wieder zur Abscheidung des Co in Form der Textur I.

Besonders auffällig ist bei der Textur II das im Gegensatz zur Textur I sehr starke Auftreten von (0001) im Äquatorbereich und das Erscheinen der Reflexe ($h0il$) mit verstärkter Intensität, während die bei I sehr starken Reflexe ($hki0$) praktisch fehlen. Diese Erscheinungen stehen miteinander in Einklang, denn eine Orientierung bei der die (0001)-Reflexe nur im Äquator auftauchen, die c-Achsen der Kriställchen also parallel zur Äquatorebene (= senkrecht zur Präparatachse) liegen, muss eine sehr starke Schwächung der ($hki0$)-Reflexe zur Folge haben. Die in die Oberfläche des Präparats hineinragenden ($h0il$)-Gitterebenscharen (mit $l > 1$) sollten dagegen stärker reflektieren, da hier die Selbstabsorption des Präparats geringer ist. Da die auftauchenden Linien ($hki1$) nicht homogen sind, sondern alle stärkere und schwächere Schwärzungsstellen aufweisen, kann die senkrechte Lage der c-Achsen zur Präparatachse nicht das einzige Charakteristikum für die Textur II sein. Es muss noch eine weitere Kristallrichtung bevorzugt parallel zur Präparatachse liegen, wobei es sich wegen der erwähnten Lage nur um eine Senkrechte zur c-Achse handeln kann. Betrachtet man die ($h0il$)-Reflexe, also ($10\bar{1}1$), ($10\bar{1}2$), ($10\bar{1}3$) und ($20\bar{2}1$) - siehe Tabelle 3 und Polfigur in Abb. 3! -, so fällt auf, dass diese im Äquator gar nicht oder nur mit sehr deutlich geschwächter Intensität auftauchen. Bei der gesuchten kristallographischen Richtung, der bevorzugt parallel zur Präparatachse liegen soll, kann es sich deshalb nicht einfach um eine a-Achse handeln. In einem solchen Fall müssten ja die zuletzt erwähnten Reflexe gerade im Äquator eine verstärkte Intensität besitzen. Es kommt als wichtige kristallographische Richtung noch die Normale zu einer ($10\bar{1}0$)-Ebenschare in Frage. Diese Annahme steht in voller Übereinstimmung mit den bisherigen Betrachtungen. Ausserdem sollten dann noch die Reflexe ($hki1$) mit $h = k$ im Äquator erscheinen. Der einzige auftretende Reflex dieser Art - ($11\bar{2}2$) - zeigt auch tatsächlich eine sehr deutlich verstärkte Intensität an dieser Stelle.

Tabelle 3

(hkl)	I	I ⁻	Schichtlin.		μ	g	δ ₀	ϑ
	norm.	beob.	0	1	ber.			
(10 $\bar{1}$ 0)	m	-	-	-	26.6	60	56	26.7
(0002)	st	sst	+	-	0	90	90	28.5
(10 $\bar{1}$ 1)	<u>sst</u>	m	-	+	26.6	63.8	59.2	30.5
(10 $\bar{1}$ 2)	m	m	-	+	26.6	70	63.1	40.9
(11 $\bar{2}$ 0)	st	-	-	-	0	90	90	50.7
(10 $\bar{1}$ 3)	st	sst	-	+	26.6	76.6	64.4	57.5
(20 $\bar{2}$ 0)	s	-	-	-	63.5	60		63.2
(11 $\bar{2}$ 2)	sst	st	+	-	0	90	90	65.2
(20 $\bar{2}$ 1)	st	(m)	-	-	63.5	61.1		67.4
(0004)	m	sst	+	-	0	90	90	72.2

Bei der Textur II handelt es sich somit um eine Fasertextur, deren Faserachse die Normale zur (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene ist. (Siehe Abb. 4!)

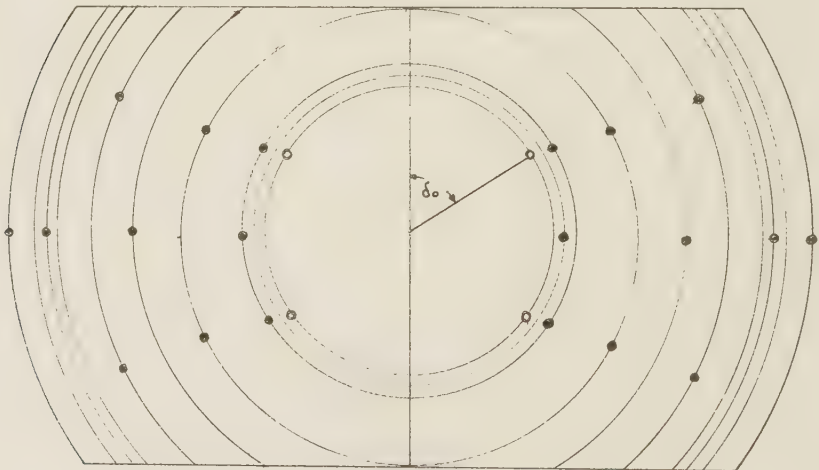


Abb. 3 Polfigur der Textur II

In Tabelle 3 sind die beobachteten Intensitäten bezüglich der jeweils stärksten Schwärzung angeführt. (0002) tritt ganz bedeutend stärker als alle übrigen Reflexe auf. Bei (20 $\bar{2}$ 1) ist die beobachtete Intensität in Klammern gesetzt, da es sich nur um einen von der zweiten Schichtlinie (die nicht auf den Film zu

liegen kommt) über den Filmrand hereinragenden Reflex handelt. In den Spalten 4 und 5 wurde das Auftreten bzw. Ausfallen der Reflexe auf der 0. bzw. 1. Schichtlinie angegeben. Daneben befinden sich wieder die aus q berechneten μ -Werte, 26.6° für die erste und 63.5° für die 2. Schichtlinie. Angaben über das Auftreten in der 2. Schichtlinie wurden nur bei den unter $\mu = 0$ und $\mu = 26.6^\circ$ nicht auftretenden Reflexen gemacht.

Die Darstellung von Präparaten mit der Textur I in guter Ausprägung kann durch Verwendung von gesättigter Kobaltammoniumsulfatlösung als Elektrolyt erfolgen. Die Stromdichte spielt hierbei eine geringe Rolle, besonders wenn man während der Elektrolyse das Bad schwach erwärmt. Die Textur wird von dem Material der Unterlage nicht beeinflusst; die Verwendung eines Eisen-, Kupfer oder Silberdrahtes an Stelle der im allgemeinen benutzten Platinkathode bewirkte bei den hier benötigten Schichtdicken keinerlei Veränderung. Wenn zur elektrolytischen Abscheidung des Kobalts ein ebenes Blech benützt wird, so erhält man unter diesen Bedingungen ein Präparat, bei dem die Kriställchen mit ihren c -Achsen parallel zur Unterlage aufgewachsen sind. Das eignet sich z.B. zur Bestimmung der Gitterkonstante a , da in diesem Fall bei einer Rückstrahlaufnahme der sonst schwache Reflex ($20\bar{2}0$) bedeutend verstärkt erscheint und man schon mit relativ geringen Expositionszeiten auskommt. Wird die Kobaltschicht genügend dünn gemacht, so können (z.B. bei Verwendung eines Kupferblechs) die Röntgenreflexe der Unterlage zur Eichung und Ausschaltung von Absorptionsfehlern usw. dienen. Will man die Gitterkonstante c auf entsprechende Weise bestimmen, so müssen andere Elektrolysebedingungen gewählt werden, denn im obigen Fall erscheint der Reflex (0004) natürlich nicht. Hier kommt man zum Ziel, wenn reine gesättigte Kobaltsulfatlösung verwendet wird. Erwärmt man während der Elektrolyse, so ist die Neigung der c -Achse gegen die Senkrechte zur Unterlage bei genügend vielen Kriställchen gross genug, um den Reflex (0004) stark auftreten zu lassen. Rückstrahlaufnahmen solcher Präparate ergaben für die Gitterkonstanten die Werte $a = 2.506$ und $c = 4.067 (\pm 0.002)$ entsprechend einem Achsenverhältnis $c/a = 1.623$.

Bei diesen Präparaten bestehen natürlich deutliche Beziehungen zu den Fasertexturen I und II, da die entsprechenden Feldlinientexturen gleich sein müssen. Die parallel zur Unterlage liegenden Aufwachsflächen sind jedoch nicht ohne weiteres aus den Texturen I und II zu bestimmen, da die Kenntnis der Faserachse allein noch keinen eindeutigen Schluss erlaubt. Sie gibt ja nur die Zone an, der die Aufwachsfläche angehört. Nach den Abweichungen von den normalen Intensitäten bei der Textur II handelt es sich hier jedoch um die Basis (0001). Der Reflex (0002) erscheint ausserordentlich verstärkt, während ($10\bar{1}0$) praktisch ausfällt. Die Reflexe ($10\bar{1}1$) zeigen in der Reihenfolge mit wachsendem l (zunehmende Abweichung von der parallelen Lage zur c -Achse) eine abnehmende Schwächung bzw. zunehmende Verstärkung bezüglich der normalen Intensitäten

(siehe Tabelle 3!): $(10\bar{1}1)$ ist noch sehr deutlich geschwächt, $(10\bar{1}2)$ zeigt schon normale oder etwas verstärkte Intensität und $(10\bar{1}3)$ ist schliesslich sehr deutlich verstärkt. Bei Textur I ist eine solche Betrachtung nicht möglich, weil sowohl $(10\bar{1}0)$ bzw. $(20\bar{2}0)$ wie auch $(11\bar{2}0)$ verstärkt erscheinen und weitere Reflexe $(hki0)$ nicht zur Verfügung stehen.

Die Elektrolysen wurden im allgemeinen mit vertikaler Kathode durchgeführt. Ein Einfluss der Strömung im Kathodenfilm auf die Textur konnte festgestellt werden, wenn der Platindraht waagrecht in den Elektrolyten gebracht wurde. Hierbei erschien der Reflex (0002) , der sonst unter den Bedingungen, die zur Textur I führten, ausfiel, deutlich im Äquator. Offenbar erfolgte hier eine Ausrichtung der Kriställchen mit ihren c -Achsen parallel zur Strömungsrichtung. Da nun auch der Reflex $(10\bar{1}0)$ nach wie vor im Äquator verstärkt auftauchte, ist anzunehmen, dass der Übergang der Textur I in die hier vorliegende Orientierung (III) als eine Drehung der Kriställchen um ihre Normale zur $(10\bar{1}0)$ -Fläche um 90° gedacht werden kann (entsprechend der veränderten Strömungsrichtung). Faserachse ist in diesem Fall die Richtung einer a -Achse. Der Reflex $(10\bar{1}0)$ erscheint hierbei auch auf der ersten Schichtlinie, die aber wegen $\mu = 50.4^\circ$ nicht mehr auf den Film zu liegen kommt. Für diese wie auch für Textur I ergibt sich daraus $(10\bar{1}0)$ als Aufwachsfläche.

Bei der elektrolytischen Kobaltabscheidung unter verschiedenen Bedingungen erhält man somit Texturen mit $(10\bar{1}0)$ und (0001) (eventuell auch noch weitere) parallel zur Unterlage. Es handelt sich dabei offenbar um Feldlinientexturen, wobei sich diese Flächen senkrecht zur Feldlinienrichtung eingestellt haben.

Die Elektrolysen bei niedrigem p_H lieferten (wenn überhaupt) Texturen, die mit einer der erwähnten in Beziehung gebracht werden konnten. Im allgemeinen entstanden Präparate, die Röntgenlinien ohne unterschiedliche Schwärzungsstellen zeigten. Die Reflexe waren alle mehr oder weniger diffus, insbesondere die $(h0i1)$. Der schärfste Reflex war immer (0002) , der unter diesen Bedingungen auch immer auftauchte.

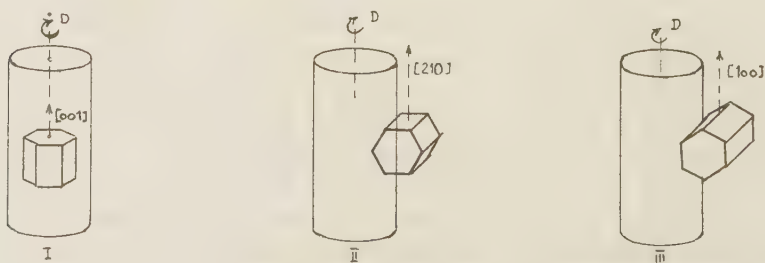


Abb. 4 Bevorzugte Lage der Kristalle bei den 3 Texturen

Umwandlung der Elektrolytkobaltpräparate

Die Hochtemperaturaufnahmen wurden in der Hauptsache an Präparaten mit der Textur I vorgenommen, da hier bei gleichbleibender Textur verschiedene Elektrolysebedingungen gewählt werden konnten. Zunächst wurde ein Präparat aufgenommen, das aus einer Kobaltsulfatlösung mit einem Zusatz einer Spur Schwefelsäure ($p_H = 4$) bei 60-70° abgeschieden worden war. Die Stromdichte hatte 30 mA/cm² betragen. Von anhaftenden H₂-Bläschen während der Elektrolyse besass das Präparat einige kugelkalottenähnliche Aushöhlungen und wies Wasserstoffporen auf. Die Reflexe waren mit Ausnahme von (10 $\bar{1}$ 1) wenig diffus und bewiesen eine deutlich ausgeprägte Textur I.

Die Hochtemperaturaufnahmen, die wie anfangs beschrieben ausgeführt wurden, zeigten, dass zwischen 450 und 480° die ersten kubischen Reflexe auftauchten und bei 500° etwa $\frac{1}{3}$ des Kobalts in der β -Form vorgelegen hatte. Vollständige Umwandlung erfolgte bei 550°. Die Rückumwandlung begann erst unterhalb 350° und verlief bis Zimmertemperatur etwa bis zur Hälfte. Ein Abkühlen unter Zimmertemperatur hatte keinen Einfluss. Eine kleinere Abkühlgeschwindigkeit wirkte sich ebenfalls nicht aus. Ein zweiter Teil desselben Präparats wurde auf 550° erhitzt, innerhalb 1 Stunde allmählich auf 300° abgekühlt und 50 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, dann wieder um 50° abgekühlt und weitere 50 Stunden auf der letzten Temperatur gehalten usw. bis 200°. Das Ergebnis war praktisch dasselbe wie bei dem gewöhnlichen Verfahren: 5 Stunden Expositionszeit und Einstellen der nächsten Temperatur innerhalb von etwa 10 Min. Auch ein sehr rasches Abkühlen, wie später noch beschrieben wird, verhindert die Umwandlung ganz allgemein nicht, wenn keine anders bedingten Hemmungen vorliegen.

Während sich das Präparat in die β -Form umwandelte, zeigten die hexagonalen Reflexe ausser der Intensitätsabnahme keine Veränderung. Die auftauchenden kubischen Reflexe zeigten jedoch sofort eine sehr starke Inhomogenität und bestanden zu einem Teil aus einzelnen Schwärzungspunkten in mehr oder weniger grossem Abstand voneinander. Im Zusammenhang mit der Umwandlung bildeten sich also sehr grobe kubische Kristalle. Die bei 500° zunächst noch daneben vorliegende α -Form bestand nach wie vor aus feinen Kriställchen. Bei 550° lag schliesslich das ganze Kobalt in z.T. grobkörniger β -Form vor. Durch die Rückverwandlung zwischen 350 und etwa 200° entstanden nun auch gleichgrosse Kristalle, die hexagonale Reflexe lieferten. Eine Kornverfeinerung trat also bei der Rückverwandlung nicht merklich ein. Äusserlich hatte sich das Präparat gar nicht verändert. Eine Aufnahme mit der gewöhnlichen Zylinderkammer liess erkennen, dass die Textur stark beeinträchtigt worden war. Der Reflex (0002) besass im Äquator keine deutliche Verstärkung mehr. Die Linien (10 $\bar{1}$ 2) und (10 $\bar{1}$ 3) waren aber nach wie vor wesentlich schwächer als normal und (0004) fehlte noch fast vollkommen.

Im Vergleich zu den feinen, pulverförmigen Präparaten wandelte sich dieses kompakte Kobalt wesentlich leichter um; während die ersten die vollständige Umwandlung in die β -Form erst oberhalb 700° erreichten, erfolgte das bei dem letzten unter völlig gleichen Bedingungen schon zwischen 500 und 550°.

Wie schon kurz erwähnt, war bei der Darstellung des zuerst untersuchten Elektrolytkobalts eine gewisse H_2 -Entwicklung eingetreten, die Anlass für die Entstehung von Wasserstoffporen war. Die Erscheinung wird mit der sogenannten sekundären Inhibition in Verbindung gebracht.⁸ Man nennt hier Inhibitoren einfach solche Stoffe, die an den verschiedenen Kristallflächen mehr oder weniger stark adsorbiert werden und dadurch Anlass zur Abweichung vom idealen Kristallwachstum geben können. Stoffe, die bereits im Elektrolyten vorhanden sind, nennt man primäre, solche, die erst im Verlauf der Elektrolyse entstehen, sekundäre Inhibitoren. Als sekundärer Inhibitor kommt bei der vorliegenden Elektrolyse nur Kobalthydroxyd in Betracht, das durch Hydrolyse im Kathodenfilm entstehen soll und dann normalerweise leicht adsorbiert werden kann. Eine Adsorption oder ein Einbau von Kobalthydroxyd könnte eventuell über die durch eine nachträgliche Reduktion hinterlassenen Gitterstörungen die Umwandlung der hier vorliegenden Art beeinflussen. Zur Verhinderung oder Herabsetzung dieser Inhibition kommen in erster Linie Komplexbildner in Frage. Sie sollten jedoch selbst möglichst nicht adsorbiert bzw. in den Kristall eingeschlossen werden. Es wurden deshalb bei den nächsten Elektrolysen Zusätze von Ammonium- und Acetationen gemacht, deren Verhalten den Ansprüchen entgegenkommen sollte.

Ein Präparat, das aus einer gesättigten Kobaltammoniumsulfatlösung bei einer Stromdichte von wieder 30 mA/cm² abgeschieden wurde, besaß keine Wasserstoffporen. Während der Elektrolyse betrug die Badtemperatur ebenfalls 60-70°. Die Oberfläche war sonst ähnlich wie beim zuerst untersuchten Kobalt matt und grau. Es hatte eine ausgeprägte Textur I. Die Umwandlung erfolgte ähnlich. Erst zwischen 500 und 550° lag die reine β -Form vor. Sie bestand auch aus sehr grossen Kristallkörnern (0.1 - 0.2 mm). Die Rückumwandlung war ebenfalls nicht vollständig, aber deutlich weitgehender. Es lag bei Zimmertemperatur etwa $\frac{2}{3}$ in der hexagonalen Modifikation vor. Die Texturaufnahme nach dem Umwandlungszyklus entsprach sonst bezüglich der Intensitäten von (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3) und (0004) usw. vollkommen derjenigen vom Präparat aus der reinen Kobaltsulfatlösung.

Ein weiteres Elektrolytkobaltpräparat wurde nun aus einer Kobaltsulfatlösung mit einem Zusatz von Kobaltacetat (ca. $\frac{1}{4}$ des Co als Acetat) unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt. Es hatte wieder Textur I und zeigte auch keine Wasserstoffporen. Die Hochtemperaturaufnahmen ergaben, dass sein Verhalten ganz demjenigen des 2. Präparats aus dem Ammoniumionen enthaltenden Bade entsprach. Auch die weiteren unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen

Präparate erreichten ihre vollständige Umwandlung in die β -Form unter den üblichen Bedingungen beim ersten Umwandlungszyklus immer erst oberhalb 500° . Die Rückumwandlung war dabei ebenfalls niemals vollständig. Eine gewisse Erleichterung der Umwandlung konnte durch häufige Wiederholung des Umwandlungszyklus beobachtet werden, eigentlich wirksam war jedoch erst ein Tempern bei Temperaturen von mindestens 800° . Während der Unterschied der drei angeführten Präparate, für die die sekundäre Inhibition bei der Elektrolyse verschieden war, ohne weitere Vorbehandlung sich nur wenig bemerkbar machte, trat er nach einer Temperung sehr deutlich hervor. Dazu wurden sie in einer H_2 -Atmosphäre 1 Stunde auf 800° gehalten und anschliessend innerhalb von etwa 15 Min. abgekühlt. Die nachher bei Zimmertemperatur gemachten Aufnahmen unterschieden sich nun bezüglich der Intensität der kubischen Reflexe sehr erheblich. Die Rückumwandlung der beiden aus den Ammoniumionen bzw. Acetationen enthaltenden Elektrolyten hatte sich praktisch vollständig vollzogen, so dass (200) kaum mehr zu erkennen war. Das erste Präparat besass jedoch noch erhebliche Anteile, etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge, an β -Form, wie der noch stark auftauchende Reflex (200) erkennen liess. Durch etwa 10stündiges Tempern bei 800° konnte schliesslich auch bei diesem die gleiche, weitgehende Rückumwandlung erreicht werden. Etwa $\frac{1}{2}$ stündiges Tempern bei 1000° hatte bei einem entsprechenden Präparat den gleichen Erfolg.

Aus diesem Verhalten scheint hervorzugehen, dass unter anderem der Grad der sek. Inhibition einen Einfluss auf die Leichtigkeit (UL), mit der die Umwandlung eines Elektrolytkobalts vor sich geht, besitzt.

Es sollte schliesslich noch versucht werden, festzustellen, ob adsorbiertes oder eingeschlossenes Kobalhydroxyd tatsächlich die UL stark beeinflussen kann. Dazu wurde in einer Kobaltsulfatlösung durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak etwas Kobalhydroxyd gebildet und daraus unter den üblichen Bedingungen ein Präparat hergestellt. Es hatte wieder Textur I. Seine Umwandlung war tatsächlich ausserordentlich stark gehemmt. Wie bei dem feinen pulverförmigen Kobalt begannen erst oberhalb 550° kubische Reflexe mit merklicher Intensität aufzutreten und die vollständige Umwandlung in die β -Form war erst bei etwa 700° erreicht. Die Rückumwandlung in die α -Form blieb gänzlich aus. Die Linien des bei Zimmertemperatur aufgenommenen β -Kobalts waren scharf und homogen. Eine derartige Kristallvergrößerung wie sie sonst bei Kobalt, das aus Sulfatlösung abgeschieden wurde, zu beobachten ist, war ebenfalls unterblieben. Das ganze Verhalten entsprach sehr genau dem pulverförmigen Kobalt. Ein weiteres Präparat, das aus einer gesättigten Lösung von Kobalhydroxyd in konzentriertem Ammoniak abgeschieden wurde, verhielt sich ganz analog. Auch hier war ja die Möglichkeit zu einer starken Adsorption von Kobalhydroxyd gegeben. Äusserlich waren diese Präparate von denjenigen, die aus reiner Kobaltsulfatlösung stammten, nicht zu unterscheiden.

Wenn das adsorbierte bzw. eingeschlossene Kobalthydroxyd nicht schon während der Elektrolyse nachträglich reduziert wird, so erfolgt das auf jeden Fall unter den Bedingungen der Hochtemperaturaufnahmen, bei welchen sich ja das Präparat dauernd in einer H_2 -Atmosphäre befindet. Kobalthydroxyd oder -oxyd als solche kommen deshalb wohl kaum als Ursache für diese Hemmung in Betracht. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um die bei der nachträglichen Reduktion hinterlassenen Störungen im Kristallaufbau, die hier beim Elektrolytkobalt diese starke Hemmung der Umwandlung bewirken.

Ein wesentlicher Unterschied in der Kristallgrösse war bei den bisher beschriebenen Präparaten aus den Linienbreiten oder einer verschiedenen starken Hintergrundschwärzung nicht festzustellen. In dieser Hinsicht unterschieden sich besonders die bei Zimmertemperatur, niedrigem p_H (ca. 1) und der üblichen Stromdichte aus Elektrolyten mit einer hohen Konzentration an Chloridionen (Kobaltsulfat mit $\frac{1}{3}$ des Gesamtkobalts als $CoCl_2$ zugesetzt) erhalten wurden. Alle Linien waren sehr diffus und relativ zur starken Hintergrundschwärzung schwach. Wie bei Präparaten mit sehr diffusen Röntgenlinien ganz allgemein, traten auch kubische Reflexe auf. Der Reflex (200) war von einer Stärke, die mit denjenigen von $(10\bar{1}1)$ vergleichbar war. Unter den hier verwendeten Elektrolysebedingungen sollte gleichzeitig die sekundäre Inhibition gering sein: wegen des niedrigen p_H und der ausflockenden Wirkung der Chloridionen auf im Kathodenfilm evtl. noch vorhandenes kolloidales Kobalthydroxyd.

Dieses Präparat zeigte wieder eine sehr stark gehemmte Umwandlung. Die UL war ebenso gering wie bei den Präparaten, die die Möglichkeit hatten, viel Kobalthydroxyd zu adsorbieren: Vollständige Umwandlung in die β -Form erst bei etwa 700° und Ausbleiben der Rückumwandlung. Es unterblieb ebenfalls die starke Kristallvergrößerung.

Hier muss die geringe UL wohl auch auf starke Störungen im Kristallaufbau zurückgeführt werden, die jedoch in diesem Fall nicht durch eine nachträgliche Reduktion von eingeschlossenem Kobalthydroxyd entstanden ist, sondern von vornherein - durch die Verhältnisse bei der Elektrolyse bedingt - vorhanden war. Letztere machten sich ja auf der Röntgenaufnahme vor dem Umwandlungszyklus bemerkbar.

Wurde ein Präparat mit geringer UL, bei dem die Rückumwandlung ausbleibt, nur soweit erhitzt, dass noch hexagonale Reflexe auftauchten, so zeigten diese bis zu ihrem Verschwinden noch die ursprüngliche Textur. Die entstandenen kubischen Reflexe waren immer scharf und völlig homogen und in keinem Fall erfolgte die starke Kristallvergrößerung. Umgekehrt ist niemals ein Präparat beobachtet worden, das bei der Umwandlung grosse Kristalle bildete und sich nicht wenigstens zur Hälfte in die α -Form zurückverwandelte. Alle untersuchten Präparate der letzten Art erreichten ausserdem spätestens bei 550° die vollständige Umwandlung in die reine β -Form.

Bei den schwer umwandelbaren Elektrolytkobaltpräparaten ist bisher immer nur auf die Ähnlichkeit mit dem feinpulvrigen Kobalt hingewiesen worden. Es besteht jedoch auch ein Unterschied, und zwar nach einer Temperung. Während jedes untersuchte Elektrolytkobalt durch mehr oder weniger langes Tempern unter Wasserstoff schliesslich zur annähernd vollständigen Rückumwandlung veranlasst werden konnte, bestand diese Möglichkeit bei pulverförmigem Kobalt bei Temperaturen zwischen 800 und 1000° jedoch nicht (solange es Pulver blieb). Da nun jedes der betreffenden Elektrolytkobaltpräparate zumindest nach einer Temperung schliesslich auch grobkristallin wird - parallel laufend mit einer Verbesserung der UL -, scheint es leicht umwandelbare Präparate, die schon eine Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ hinter sich haben, überhaupt nur in grobkristalliner Form zu geben. Bei Kobaltpulver stösst die Bildung grober Kristalle naturgemäss auf grössere Schwierigkeiten als bei dem (reinen) kompakten Metall.

Ein wesentlicher Einfluss der Textur (I und II) auf die Umwandlung liegt nicht vor, was aus der hohen Symmetrie der Kristallstrukturen auch verständlich ist. Die Umwandlung eines Präparats der Textur II, das aus reiner Kobaltsulfatlösung bei einem p_H von 6 mit einer Stromdichte von 10 mA/cm² abgeschieden wurde, verlief ähnlich wie bei dem Präparat der Textur I, das ebenfalls aus reiner Kobaltsulfatlösung bei einem p_H von 4 abgeschieden wurde (siehe Umwandlung des 1. Elektrolytkobaltpräparats !):

Die reine β -Form wurde zwischen 500 und 550° erreicht. Bei 500° war hier jedoch noch kein Auftreten von (200) festzustellen, die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ erfolgte hier in einem engeren Temperaturbereich. Es war wieder die Kristallvergrößerung um einige Zehnerpotenzen festzustellen. Die Rückumwandlung war ebenfalls unvollständig, so dass bei Zimmertemperatur etwa noch $\frac{1}{3}$ des Kobalts in β -Form vorlag.

Der geringe Einfluss der Art der Textur eines polykristallinen Präparates auf die UL ist verständlich, da in beiden Fällen benachbarte Kriställchen nur eine geringfügige Verschiedenheit der Orientierung im Raum aufweisen. Ausserdem ist überhaupt bei beliebiger Orientierung benachbarter Kriställchen wegen der hohen Symmetrie der Kristallformen die Umorientierung, die zu einer Kristallverbröckelung notwendig ist, niemals sehr bedeutend.

Präparate, die bereits unter 500° die vollständige Umwandlung in die β -Form erreichen, konnten nur erhalten werden, wenn je nach den Darstellungsbedingungen bei der Elektrolyse mehr oder weniger lange bei Temperaturen von mindestens 800° getempert wurde. Die schliesslich erhaltenen grobkristallinen Präparate lagen dann bei den üblichen Aufnahmebedingungen zwischen 480 und 500° in der reinen β -Form vor und verwandelten sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur praktisch vollständig in die hexagonale Form zurück. Die Temperung erfolgt am einfachsten, indem man das Präparat in eine H₂-Flamme hält,

wobei man sorgfältig darauf achtet, dass es zwischendurch nicht an der Luft oxydiert wird. Durch Einbringen in das als Brenner dienende Glasrohr kann schliesslich unter Luftausschluss abgekühlt werden. Lässt man das Präparat während der Temperung immer wieder an der Luft oxydieren, reduziert schliesslich nur kurz und kühlt wie oben unter Luftausschluss ab, so ist bei einer nachträglichen Aufnahme bei Zimmertemperatur die deutliche Kristallvergrößerung nicht festzustellen und die Rückumwandlung sehr unvollständig. Das ist selbst dann der Fall, wenn das Präparat metallischen Glanz besitzt, kompakt geblieben ist und keine Reflexe von Kobaltoxyden bzw. -nitriden liefert. Hier scheinen u.a. Spuren von eingelagertem Sauerstoff (evtl. auch Stickstoff) für die Hemmung der Umwandlung verantwortlich zu sein. Durch nachträgliches Tempern unter Luftausschluss werden auch solche Präparate grobkristallin und leicht umwandelbar.

Auch andere Verunreinigungen können die UL stark beeinträchtigen. Nimmt man z.B. die elektrolytische Abscheidung unter Bedingungen vor, bei welchen eine Einlagerung von Schwefel erfolgen kann (Anwesenheit von SO_2), so erhält man ebenfalls Präparate mit sehr geringer UL. So lieferten auch aus irgendwelchen Gründen trübe Elektrolytbäder schlecht umwandelbare Präparate.

Tabelle 4 Abhängigkeit der Umwandlung von der Badzusammensetzung

Badzusammensetzung	pH	Textur	reine β -Form erreicht bei	$\beta/(\alpha + \beta)$ nach Rückumwandl. ohne Temperung	1 std. bei 800° getemp.
CoSO_4	6	II	500-550°	0.4	0.3
CoSO_4	4	I	500-550°	0.5	0.3
CoSO_4 + Co-Acetat Molverh. 3:1	4	I	500-550°	0.3	~ rein α
CoSO_4 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Molverh. 1:1	6	I	500-550°	0.3	~ rein α
$\text{Co}(\text{OH})_2$ gesättigt in NH_3 konz.	10	I	700°	1	0.7
CoSO_4 + Spur NH_3	7	I	700°	1	0.7
CoSO_4 + COCl_2 Molverh. 2:1	1	keine	700°	1	0.7

Beobachtungen bei α/β -Mischpräparaten

Bei Aufnahme derjenigen Präparate, die sich nach einem Umwandlungszyklus nur unvollständig in die α -Form zurückverwandelt hatten, konnte häufig ein nur sehr schwaches Auftreten oder völliges Fehlen des Reflexes (0004) beobachtet werden, obwohl andere Reflexe - z.B. die rein hexagonalen Refl. ($10\bar{1}0$) u. ($10\bar{1}1$) - das Vorhandensein von grossen hexagonalen Anteilen bewiesen. Bei den Präparaten, die ursprünglich Textur I besaßen, schien das nicht auffällig, weil es einfach als Rest dieser Textur erklärt werden konnte. Jedoch zeigten auch andere Präparate, die vorher Textur II besaßen, nach der Umwandlung dieselbe Erscheinung. Wäre auch hier Textur die Ursache, so müsste man annehmen, dass bei Temperung eine Ausrichtung der Kriställchen erfolgt, so dass sie mit ihren c-Achsen (ähnlich wie bei Textur I) bevorzugt parallel zur Zylinderachse des Präparates zu liegen kommen. Es läge dann eine ähnliche Erscheinung vor, wie sie bei den sogenannten Gusstexturen beobachtet wird, deren Entstehen auf einer Paralleleinrichtung bestimmter Kristallflächen zur Gefässwandung während der Kristallisation aus der Schmelze beruht. Ein verstärktes Auftreten von ($10\bar{1}0$) im Äquator, was eine solche Textur beweist (siehe Textur I!), konnte aber nur dann beobachtet werden, wenn ein (beliebiges) Elektrolytkobaltpräparat bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wurde. Das geschah durch Erhitzen in einer H_2 -Flamme, wobei zwischendurch öfters an der Luft oxydiert wurde, um die Kristallvergrößerung zu vermeiden und dadurch scharfe Linien zu erhalten. Gleichzeitig fiel - hier zweifellos durch Textur (I) bedingt - der Reflex (0004) aus, während ($10\bar{1}2$) und ($10\bar{1}3$) geschwächt auftraten.

Alle Aufnahmen von α/β -Mischpräparaten, bei welchen die benachbarten Linien (222) und (0004) auftraten, zeigten gleichzeitig eine deutliche Verbreiterung der Pyramidenreflexe, die ganz besonders stark bei ($10\bar{1}3$) war. Scharf waren diese Reflexe dagegen bei den Präparaten, die keine kubischen Reflexe - (200) und (222) - mehr aufwiesen (relativ geringe Stapelfehler). Es schien nun möglich, dass die starke Verbreiterung besonders des Reflexes ($10\bar{1}3$) eventuell nicht nur auf Stapelfehler irgendwelcher Art - z.B. den im Kapitel über pulverförmiges Kobalt diskutierten - sondern möglicherweise zum Teil auf ein Vorhandensein einer zweiten hexagonalen Packung α' mit gegenüber der normalen α -Form veränderter Gitterkonstante c zurückzuführen ist. Das Ausfallen des normalen hexagonalen Reflexes (0004) der α -Form bei den entsprechenden Präparaten wäre in einem solchen Fall auf ein Zusammenfallen des Reflexes (0004) der zweiten hexagonalen Packung α' mit dem kubischen Reflex (222) zu erklären. Diese Packung α' müsste dann ein Achsenverhältnis c/a besitzen, das genau dem theoretischen Wert für eine hexagonal dichteste Kugelpackung entspricht. Der Abstand der dichtest-gepackten Ebenen wäre hier derselbe wie in der kubischen β -Form. Sie könnte in der Modellvorstellung des Umklappvorganges bei der

allotropen Umwandlung des Kobalts als ein Zwischenzustand aufgefasst werden: Parallelverschiebung der dichtest-gepackten Schichten (111) der β -Form ohne Veränderung des Abstandes dieser Ebenen. Sie wäre gleichzeitig ein definierter Stapelfehler im normalen α -Kobalt, ein anderer ist ja wahrscheinlich die kubische Anordnung.

Der $\mathfrak{J}$ -Wert für (1013) der vermuteten α' -Packung würde bei gleichem a 56.9⁰ betragen, der entsprechende der normalen α -Form ist 57.3⁰. Wäre die Verbreiterung des Reflexes (zum Teil) auf ein Vorliegen beider hexagonaler Packungen zurückzuführen, so müsste der $\mathfrak{J}$ -Wert dieses verbreiterten Reflexes (10 $\bar{1}$ 3) einen mittleren Wert von 57.1 annehmen. Tatsächlich konnte eine solche Verkleinerung von $\mathfrak{J}$ gemessen werden (Relativmessung, Messgenauigkeit $\pm 0.1^0$). Eine wirkliche Aufspaltung konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Eine photometrische Bestimmung des Schwärzungsverlaufs der Reflexe konnte nicht durchgeführt werden, da die Inhomogenitäten der Linien infolge der grobkristallinen Beschaffenheit der Präparate auch dann noch zu stark waren, wenn diese während der Röntgenaufnahme gedreht wurden. Die Linienverbreiterung hatte einen zu erwartenden Betrag. Bei Präparaten von gleichem Durchmesser betrug die Linienbreite für reines α -Kobalt 0.3-0.4 mm und für diese Mischpräparate etwa 1 mm (1 mm auf dem Film entsprach 0.5⁰).

Das Verhalten von (10 $\bar{1}$ 3) lässt also die Annahme einer α' -Anordnung durchaus zu. Eine quantitative Auswertung der Reflexe mit kleinerem l ist natürlich bei der erreichten Messgenauigkeit wegen des geringeren "Gewichts" des Betrages der Gitterkonstante c nicht durchführbar.

Bei grobkristallinen Mischpräparaten konnte ohne Temperung oder mechanische Bearbeitung offenbar eine gewisse weitergehende Rückumwandlung erreicht werden, wenn sie als Kathode in ein Elektrolytbad aus verdünnter Schwefelsäure gebracht und daran bei einer Stromdichte von etwa 1 A/cm² ca. 1/2 Stunde kräftig Wasserstoff entwickelt wurde. Präparate, die vor dieser Behandlung gerade noch feststellbare Reflexe (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3) und (0004) lieferten, zeigten diese danach sehr deutlich. Diese nun mit verstärkter Intensität auftauchenden Reflexe bestanden wie die übrigen nur aus einzelnen Schwärzungspunkten; an der grobkristallinen Beschaffenheit der Präparate hatte sich also nichts geändert. Die durch die kathodische H₂-Abscheidung bewirkte Veränderung erfolgte nicht nur in der (geometrischen) Oberfläche des Präparats, sondern erfasste anscheinend die ganze Probe. Wurde nämlich etwa 0.1 mm der 0.2 mm starken Kobaltschicht anodisch abgelöst, so zeigte die Aufnahme dieses restlichen Präparats die gleiche Erscheinung. Eine ausschliessliche anodische Anätzung eines unbehandelten Präparats hatte dagegen diese Wirkung nicht. Eine Auflösung und Wiederabscheidung des Kobalts als Erklärung für diese Veränderung ist deshalb auszuschliessen, zumal auch bei so niedrigem p_H (< 1) eine Abscheidung in einer solchen Form

niemals beobachtet wurde. Eine Orientierungsänderung bei einem kompakten, metallischen Präparat unter solchen Bedingungen bei Zimmertemperatur ist ebenfalls kaum anzunehmen (ausser vielleicht bei kleinen Kriställchen an der Oberfläche). Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine 'Ausheilung' von Stapelfehlern. Das Ausfallen von (0004) und geschwächte Auftreten von (10 $\bar{1}$ 3) und (10 $\bar{1}$ 2) bei etlichen Proben scheint auch danach nicht nur auf Textur zurückzuführen zu sein, was ebenfalls als gewisse Stütze für die Vermutung der oben erwähnten instabilen hexagonalen α -Packung angesehen werden kann.

Die weiteren Untersuchungen erfolgten an einzelnen Kobaltkriställchen mit der Absicht, eventuell festzustellen, ob es Co-'Einkristalle' gibt, die kubische Bereiche in grösserer Menge als Stapelfehler enthalten können oder, ob in den α/β -Mischpräparaten immer nur einzelne kubische und einzelne hexagonale Kristalle vorliegen. Feiner sollte nach eventuellen gesetzmässigen Orientierungen verschiedener Kriställchen zueinander gesucht werden.

Untersuchungen an einem Einkristallpräparat

Für die folgenden Versuche stand ein kegelförmiges Kobaltpräparat zur Verfügung mit einer Höhe von etwa 1.5 cm und einem Radius der Grundfläche von 0.5 cm. Nach den sichtbaren Kongrenzen beurteilt, bestand diese Probe aus drei grossen äusserlich einheitlichen Individuen.⁴⁾ Da kleinere einheitliche Präparate nicht hergestellt werden konnten, musste die Probe, um Drehkristallaufnahmen machen zu können, verkleinert werden. Eine mechanische Bearbeitung schied von vornherein aus, weil eine solche die Beschaffenheit der Kristalle hätte verändern können. Es geschah deshalb mit rein chemischen Mitteln. Nach geeignetem Abdecken mit einem säurefesten Kitt wurde mit Salpetersäure ein etwa stäbchenförmiges Stück von einem äusserlich einheitlichen Teil der ursprünglichen Probe abgelöst. Dieses Präparat war 4 mm lang und hatte einen mittleren Durchmesser von etwa 0.5 mm. Äusserlich schien es einheitlich, Kongrenzen waren nicht zu sehen.

Durch Drehkristallaufnahmen in einer SEEMANN-Drehkristallkammer (Radius $90/\pi$) wurde zunächst festgestellt, dass es sich dabei - zumindest bei dem zur Aufnahme gelangenden Teil - um einen hexagonalen Einkristall handelte. Bei der ersten Aufnahme wurde um eine Kristallrichtung gedreht, die mit der hexagonalen Hauptachse c einen Winkel von etwa 5° bildete. Dabei erschienen die einzelnen Reflexe nicht auf auflösbaren Schichtlinien, aber es tauchten ausschliesslich Reflexe auf, die einer solchen Kristallage entsprechen. Reflexe mit jeweils gleichem ϑ traten so - wie leicht zu berechnen - ordnungsgemäss 2-, 3 oder 4mal mit in Einklang stehenden μ -Werten auf jeder Filmhälfte oberhalb und unterhalb des Äquators auf. Zusätzliche Reflexe, etwa von kubischen Kriställchen

⁴⁾ Die Probe wurde von der Firma OSRAM, München, freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Es sei dafür auch an dieser Stelle Herrn Prof. E. Krautz bestens gedankt.

oder hexagonalen Kristallen anderer Orientierung, waren auch andeutungsweise nicht vorhanden. Eine solche Drehachse hatte zur Folge, dass die Reflexe (0002), (0004) und auch ($10\bar{1}2$) und ($10\bar{1}3$) nicht auf den Film zu liegen kamen (Messbereich $\mu = \pm 45^\circ$), bzw. für sie gar keine Reflexionslage erreicht wurde.

Der Kristall wurde anschliessend einem Umwandlungszyklus unterworfen, indem er unter Wasserstoffatmosphäre etwa 15 Min. auf 800° gehalten und dann langsam wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Nach dem Verhalten von polykristallinem Kobalt, war dadurch eine sichere, vollständige Umwandlung in die β -Form erreicht, und wie bei den grobkristallinen Elektrolytkobaltpräparaten sollte auch hier eine praktisch vollständige Rückumwandlung erfolgt sein. Äusserlich war an dem so behandelten Kristall keinerlei Veränderung feststellbar.

Bei derselben Justierung (ermöglicht durch die Form des Präparats) wurde eine erneute Drehkristallaufnahme gemacht. Diese Aufnahme hatte noch eine grosse Ähnlichkeit mit der ersten, doch tauchten jetzt eine ganze Anzahl zusätzlicher Reflexe auf, die offenbar von anders orientierten Kriställchen stammten. Zum Teil waren sie nur schwach, andere aber von erheblicher Stärke. Wegen der grossen Anzahl von Reflexen war eine vollständige Auswertung nicht möglich. Es handelte sich nicht mehr um einen Einkristall, und die Zuordnung der einzelnen Schwarzungspunkte auf dem Film zu bestimmten Kriställchen stiess deshalb auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Es schien nun möglich, dass irgendwelche Vorgänge während der Behandlung zur Bildung von kleineren Kriställchen an der Oberfläche des Präparats führten. Deshalb wurde es mit Salpetersäure angeätzt und nochmals - ebenfalls bei der ursprünglichen Justierung - aufgenommen. Tatsächlich waren nun etliche der zusätzlichen Reflexe verschwunden, es handelte sich jedoch auch hier nicht um einen Einkristall. Die Reflexe des ursprünglichen Einkristalls waren - abgesehen von der jetzt geringeren Intensität -, noch praktisch unverändert vorhanden, aber die bei diesem fehlenden Reflexe (0002), (0004), ($10\bar{1}2$) und ($10\bar{1}3$) tauchten nun mit gegenüber den anderen Reflexen vergleichbarer Intensität auf. Die Reflexe (0002) und (0004) erschienen je einmal oberhalb und einmal unterhalb des Äquators auf jeder Filmhälfte. Es lagen also mindestens zwei Kriställchen verschiedener Orientierung vor; eines, das die zuletzt erwähnten Reflexe lieferte und ein zweites, das die Orientierung des ursprünglichen Einkristalls besass. Die Tatsache, dass ein Teil des gesamten Präparats während der Rückumwandlung wieder die ursprüngliche Orientierung des Einkristalls einnimmt, steht in voller Übereinstimmung mit der Vorstellung über das Umklappen, wonach die Richtung der ursprünglichen hexagonalen c-Achse mit einer Richtung [111] des zunächst entstehenden β -Kobalts zusammenfällt. Nach der Rückumwandlung liegt dann nur noch ein Teil des jetzt wieder hexagonalen Kobalts mit der Hauptachse c in dieser Richtung. Wahrscheinlich beruht das darauf, dass jede der vier prinzipiell gleichberechtigten Richtungen [111]

des β -Kobalts für die Lage der c-Achse des durch Rückumwandlung entstehenden α -Kobalts in Frage kommt. Bei dem hier vorliegenden Präparat, war deshalb anzunehmen, dass die vorkommenden Orientierungen der Kriställchen in gesetzmässigen Beziehungen zueinander stehen und aus der Geometrie der beiden dichtesten Kugelpackungen berechnet werden können. Die Gleichberechtigung dieser [111]-Richtungen im kubischen Kobalt ist keineswegs selbstverständlich und ihre Übertragung von der Geometrie des Würfels auf den Realkristall nicht ohne weiteres zulässig, da das β -Kobalt eine Lamellarstruktur besitzen soll, was eine Bevorzugung einer bestimmten [111]-Richtung durchaus zur Folge haben könnte. Von einigen Autoren ist deshalb auch eine solche Bevorzugung einer [111]-Richtung bei der Umwandlung vermutet worden.^{9,10}

Da wegen Mangel an einer geeigneten Kammer keine Möglichkeit bestand, direkt festzustellen, ob bei höherer Temperatur tatsächlich ein kubischer Einkristall vorlag, bzw. ob aus dem zuletzt beschriebenen Polykristall beim Aufheizen wieder ein β -Kobalt-Einkristall entsteht, wurde auf einen eventuellen Einfluss mehrerer Umwandlungszyklen auf das Präparat geprüft. Dazu wurde die Probe wieder unter Wasserstoff auf 800° erhitzt, nach 10 Minuten während etwa 20 Minuten auf Zimmertemperatur abgekühlt und dasselbe fünfmal wiederholt. Die Aufnahme nach der Ätzung mit Salpetersäure zeigte ebenfalls keine wesentliche Veränderung gegenüber derjenigen nach dem ersten Umwandlungszyklus; die neu auftauchenden Reflexe erschienen auch jetzt wieder in der gleichen Weise; es handelte sich noch um ein Präparat aus Kristallen verschiedener Orientierung.

Nun war noch festzustellen, ob die aus dem hexagonalen Einkristall - wahrscheinlich über einen kubischen Einkristall - entstandenen hexagonalen Kriställchen auch die erwartete Orientierung besitzen. Um die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu den verschiedenen Kristallorientierungen zu ermöglichen, war es notwendig, eine geeignetere Drehachse als die bisherige (zufällige) zu wählen. Es wurde schliesslich eine Justierung erreicht, bei der die Drehachse in Richtung der Normalen zur (10 $\bar{1}0$)-Ebenenschar eines Kriställchens (I) lag. Es handelt sich dabei um eine Senkrechte zur c-Achse dieses Kriställchens, die mit der entsprechenden a-Achse einen Winkel von 30° einschliesst. Die Verwendung der a-Achse selbst als Drehachse war nicht möglich, da infolge des in dieser Richtung sehr kleinen Identitätsabstandes bereits die erste Schichtlinie ausserhalb des Messbereichs gelegen hätte. Die Drehung um die hexagonale Hauptachse c eines Kriställchens hätte andererseits wegen der Dreizähligkeit der Würfeldiagonale bei Vorliegen der erwarteten Orientierung ein Zusammenfallen der Reflexe aller übrigen (eventuell 3) Kriställchen ergeben.

Bei der gewählten Justierung war es nur möglich, die zu Kriställchen I gehörenden Reflexe herauszufinden. In Tabelle 5 ist ihr Auftreten auf den Schichtlinien 0 und 1 in Übereinstimmung mit der Theorie angeführt. Die zweite

Schichtlinie liegt hierbei schon unter einem μ von weit über 45° und kam deshalb nicht mehr auf den Film zu liegen. Der Identitätsabstand des Kriställchens I in Richtung der Drehachse beträgt: $I = 2d(10\bar{1}0) = a\sqrt{3}$, was einem Schichtlinienwinkel $\mu_1 = 26.4^\circ$ ⁺⁾ entspricht.

Tabelle 5 Reflexe bei Orientierung I

(hkl)	Äquator	1.Schichtl.	(hkl)	Äquator	1.Schichtl.
(100)	-	+	(103)	-	+
(002)	+	-	(200)	-	-
(101)	-	+	(112)	+	-
(102)	-	+	(201)	-	-
(110)	+	-	(004)	+	-

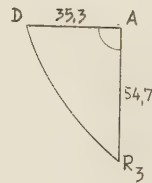
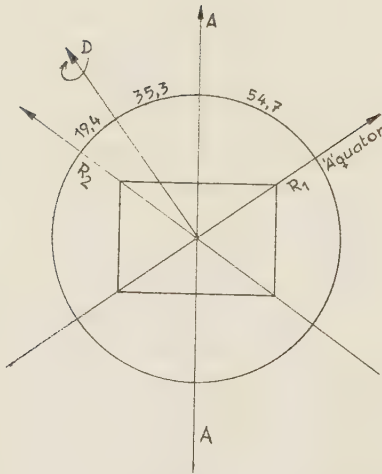


Abb. 5

Bei der vorliegenden Orientierung erschienen die Basisreflexe (0002) und (0004) des Kriställchens I im Äquator, da die entsprechende Netzebenenschar während der Drehung ja dauernd senkrecht auf der Äquatorebene der Kammer stand.

⁺⁾ $a = 2.506 \text{ \AA}$

Ausserdem waren nun noch 4 weitere (0002)-Reflexe, auf jeder Seite der Aufnahme oberhalb und unterhalb des Äquators je einer, vorhanden. Die Ursache dafür konnte nur das Vorhandensein eines weiteren Kriställchens sein, dessen hexagonale Hauptachse - im Gegensatz zu derjenigen des Kriställchens I - nicht in der Äquatorebene lag, sondern einen aus μ berechenbaren Winkel mit dieser bildete. Auffällig war es, dass diese Reflexe auf der 1. Schichtlinie des Kristalls I lagen. Auf derselben Schichtlinie lagen auf Reflexe $(1\bar{1}20)$ und $(1\bar{1}22)$, die nicht vom Kristall I stammen konnten. Offenbar handelte es sich um eine gesetzmässige Orientierung.

Nimmt man nun zunächst an, dass die Umwandlung eines kubischen Einkristalls tatsächlich durch Parallelverschiebung der dichtest-gepackten Schichten erfolgt und dass das senkrecht zu jeder Raumdiagonale geschehen kann, so sollten also bei Abwesenheit sonstiger Störungen während der Umwandlung die hexagonalen Kristalle mit ihren c-Achsen in den Richtungen der ursprünglichen Würfeldiagonalen liegen. Abb. 5 zeigt schematisch einen Schnitt durch den kubischen Raumdiagonalen R_1 und R_2 . In Richtung R_1 soll nach der Umwandlung die c-Achse des Kriställchens I liegen. Das ist gleichzeitig die Äquatortlage bei der gewählten Orientierung. Die c-Achsen der anderen Kriställchen würden dann die Lagen R_2 , R_3 und R_4 einnehmen. Der Drehachse D, die im hexagonalen Kristall die Lage der Normalen zu $(10\bar{1}0)$ einnimmt, entspricht im kubischen Kristall die Richtung $[211]$, einer Senkrechten auf die Diagonale R_1 , die in der Diagonalfäche von R_1 und R_2 liegt. Abb. 6 veranschaulicht die Lage der Drehachsenrichtung in beiden Packungen.

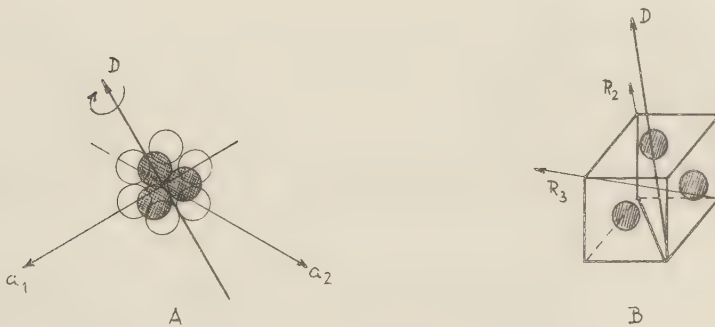


Abb. 6

● = entsprechende Punkte.

In A liegen alle drei Richtungen in der Papierebene.

Die Winkel zwischen der Würfelachse A und den Raumdiagonalen R betragen 54.7° . Da nun alle eingezeichneten Achsen in einer Ebene liegen und D auf R_1 senkrecht steht, ergeben sich die in Abb. 5 A eingetragenen Werte für die einzelnen Winkel. Daraus folgt zunächst, dass der Reflex (0002) des Kriställchen II nicht auf den Film gelangen kann, da der Winkel der Netzebenennormale gegen die Drehachse einem Schichtlinienwinkel μ entspricht, der grösser als 45° (Messbereich) ist. Bei Richtigkeit der Voraussetzungen kann es sich deshalb bei den nicht vom Kristall I stammenden (0002)-Reflexen nur um solche der Kristalle III oder IV handeln. Diese beiden Kristalle müssen nicht voneinander gesondert behandelt werden, da sie durch Drehung um D zur Deckung gebracht werden können und somit auf dieselben Stellen des Films reflektieren.

Denkt man sich nun den kubischen Einkristall, wie in Abb. 5 A im Schnitt angedeutet, von der Einheitskugel umschrieben, so wird durch die Durchstoss-punkte der Achsen A, D und der 3. Raumdiagonale R_3 - die in der Abb. 5 A nicht eingezeichneten, zur Papierebene senkrechten Diagonalfäche liegt - ein recht-winkliges Kugeldreieck (in Abb. 5 B angedeutet) bestimmt. Daraus lässt sich nun leicht der Winkel zwischen R_3 und D berechnen, der mit dem Winkel φ (Winkel der Normalen zur reflektierenden Netzebenen-schar (0002) des Kriställchen III gegen die Drehachse) bei Voraussetzung einer idealen Kugelpackung beim α -Co identisch ist.

Er beträgt:

$$\cos \varphi = \cos 35.3^\circ \cdot \cos 54.7^\circ ; \varphi = 61.9^\circ$$

Daraus errechnet sich ein Schichtlinienwinkel μ für den Reflex (0002) des Kriställchen III zu:

$$\sin \mu = \cos 61.9^\circ \cdot 2 \sin 28.5^\circ ; \mu = 26.7^\circ$$

Berücksichtigt man nun noch, dass das Achsenverhältnis im α -Kobalt etwas kleiner als das theoretische der idealen Kugelpackung ist, so erhält man ein μ von 26.4° ^{*)}, da φ bei einer Kontraktion in Richtung der hexagonalen Hauptachse c relativ zur idealen Packung etwa um 0.2° grösser wird. Dass das veränderte Achsenverhältnis c/a praktisch nur auf eine Abstandsverringering der dichtest-gepackten Schichten relativ zur kubischen Packung zurückzuführen ist, wurde schon früher erwähnt.

Es ergibt sich also, dass der Reflex (0002)_{III} - bzw. (0002)_{IV} - in Übereinstimmung mit der Beobachtung auch theoretisch auf die erste Schichtlinie von Kriställchen I fallen soll. Offenbar sind die eingangs gemachten Voraussetzungen im wesentlichen richtig. Ob nur die Lage der c-Achse oder auch die Lagen aller

^{*)} Bei gleichzeitiger Berücksichtigung, dass der Messwert $\varphi_{(0002)}$ aus Tabelle 1 wegen des Absorptionsfehlers etwas zu gross ist.

übrigen kristallographischen Richtungen aus der ursprünglichen Orientierung des kubischen Einkristalls prinzipiell vorausberechenbar sind, soll die weitere Auswertung der Aufnahme zeigen.

In Abb. 6 B ist die Lage der D-Achse in der kubischen Packung dargestellt. In dieser Richtung folgen homogene Gitterpunkte im Abstand $a\sqrt{3}$, wobei a hier den Abstand zweier nächster Punkte in einer dichtesten Packung (entsprechend der hexagonalen Gitterkonstante a) darstellen soll. Es ist einzusehen, dass der Identitätsabstand in der D-Richtung nach der Umwandlung, wenn diese nur durch eine Verschiebung der dichtest-gepackten Schichten zustande kommt, für alle hexagonalen Kriställchen der vier möglichen Lagen - ideale Packungen vorausgesetzt - ebenfalls $a\sqrt{3}$ (Krist. I) oder ein ganzzahliges Vielfaches davon (Krist. II-IV) sein muss. Bei Kriställchen II, III und IV liegen die Drehachsenrichtungen in jeder 6. dichtest-gepackten Schicht homologe Gitterpunkte, der Identitätsabstand wäre demnach $6a\sqrt{3}$. Da die Packung des α -Co nicht ideal ist ($c/a = 1.623$) ist der tatsächliche Wert etwas kleiner. Wegen des grossen Winkels von D gegen die c-Achse der Kriställchen III und IV hat die Abweichung hier geringe Bedeutung. Durch Rückstrahlaufnahmen von Elektrolytkobalt wurden für die Gitterkonstanten die Werte $a = 2.506 \text{ \AA}$ und $c = 4.067 \text{ \AA}$ erhalten. Daraus ergibt sich ein Identitätsabstand in der Drehachsenrichtung für Kriställchen III (u. IV) von $I = 26.02 \text{ \AA}$, $6a\sqrt{3}$ beträgt dagegen 26.05 . Bei der Orientierung des Kriställchen II bildet D einen relativ kleinen Winkel mit der betreffenden c-Achse, so dass sich die Abweichung des Identitätsabstandes von $6a\sqrt{3}$ deutlicher auswirkt: $I = 25.90 \text{ \AA}$. Für Kriställchen I ist der Identitätsabstand natürlich exakt $a\sqrt{3}$, da D in der Ebene der hexagonalen Nebenachsen liegt und damit eine Änderung der Gitterkonstanten c ohne Einfluss bleibt.

Trotz der komplizierten Lage der Drehachse bezüglich der Orientierung II-IV besitzen alle Kristalle einen nicht sehr grossen Identitätsabstand in dieser Richtung, der mit Ausnahme von Kristall I - abgesehen von der eben diskutierten Abweichung - immer der gleiche ist. Ein nicht sehr grosser Identitätsabstand in Richtung der Drehachse hat immer ein Auftreten der Reflexe auf erkennbaren Schichtlinien zur Folge. Das oben festgestellte Zusammenfallen des Reflexes (0002) des Krist. III (IV) mit der 1. Schichtlinie von Krist. I ist nun darauf zurückzuführen, dass die betreffenden Identitätsabstände sich praktisch wie 6 : 1 verhalten und deshalb die 6. Schichtlinie des Kriställchen III (IV) mit der 1. von Kriställchen I zusammenfällt.

Um das Auftreten der einzelnen Reflexe auf den verschiedenen Schichtlinien festzustellen und eine Zuordnung zu den einzelnen Kristallen vornehmen zu können, wurde eine stereographische Projektion der Kristalle gemacht. Abb. 7 stellt eine solche eines hexagonalen Kobaltkristalles dar. Die verschiedenen Lagen der Drehachse bezüglich der einzelnen Kristalle sind eingezeichnet und mit D_{KI} ,

D_{KI} usw. gekennzeichnet. D_{KIII} und D_{KIV} sind gleichberechtigt. D_{KI} fällt mit der Normalen zu $(10\bar{1}0)$ zusammen.

Die stereographische Projektion liefert die Winkel φ der Netzebenennormalen gegen die Dichtachse, woraus sich die μ -Werte der einzelnen Reflexe bei bekanntem ϑ berechnen lassen. Die φ -Werte wurden entweder direkt gemessen oder in Zweifelsfällen, wenn die Messung zu ungenau war, aus den entsprechenden Kugeldreiecken berechnet. Aus den Tabellen 6 und 7 lässt sich entnehmen, unter welchem μ die einzelnen Reflexe erscheinen. Tabelle 6 enthält die Werte des Kriställchen II, Tabelle 7 diejenigen des Kriställchen III (bzw. IV). Die Lagen der Reflexe von Kriställchen I sind bereits in Tabelle 5 angegeben.

Die auf der Aufnahme vorhandenen Reflexe standen in Übereinstimmung mit den nach den Tabellen 5-7 zu erwartenden. Allgemein traten keine Reflexe auf, die nicht zugeordnet werden konnten. Die 1. Schichtlinie der Kristalle II-IV war wegen des kleinen μ nur bei solchen Reflexen festzustellen, die nicht gleichzeitig auf der 0. Schichtlinie auftraten, da anderenfalls ein Zusammenfallen mit dem Äquatorreflex eintrat. Die Reflexe $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}3)$ zeigten aber deutlich deren Vorhandensein. Auf den Schichtlinien 3 und 9 der Orientierung II-IV tauchen entsprechend der Theorie keine Reflexe auf.

Die Reflexe waren im Gegensatz zu einer gewöhnlichen Drehkristallaufnahme nur zum Teil etwa strichförmig, die übrigen bestanden nur aus einzelnen Schwarzungspunkten. Häufig bestand "ein" Reflex aus einem etwas über und einem etwas unter der Schichtlinie liegenden Punkt. Die Zusammengehörigkeit war jedoch in fast allen Fällen sofort erkennbar, z.B. durch das Auftreten benachbarter strichförmiger Reflexe auf derselben Schichtlinie, die den maximalen Abstand solcher Schwarzungspunkte von der Schichtlinienlage abzuschätzen gestatteten. Die Identifizierung der Reflexe wurden dadurch nicht beeinträchtigt, doch war deshalb die Messung von μ nur auf etwa $\pm 0.3^\circ$ möglich. Diese Erscheinung ist wohl in der Hauptsache auf zwei Gründe zurückzuführen: eine Absorption der reflektierten Strahlung durch Kriställchen einer der anderen Orientierungen, so dass nur von gewissen Kristallteilen Sekundärstrahlung auf den Film gelangt und evtl. auf ein Vorhandensein von räumlich getrennten Kristallen gleicher (oder gleichartiger: Krist. III u. IV) Orientierung in dem untersuchten Präparat. Nur das Vorliegen der Kristalle III und IV nebeneinander könnte diese Erscheinung bei den ausschliesslich zur Orientierung I gehörenden Reflexen nicht erklären. Bei den vorangegangenen Betrachtungen über die zu erwartenden Orientierungen wurde der Einfachheit halber nur von einem Kristall der Orientierung I, II usw. gesprochen. Auf Grund der Beobachtungen kann jedoch nur ausgesagt werden, dass die aus einem kubischen Einkristall bei der Rückumwandlung entstandenen hexagonalen Kristalle nur die Orientierungen I - IV einnehmen, wobei offenbar diese Orientierungen in dieser Hinsicht gleichberechtigt sind. Es ist deshalb prinzipiell möglich,

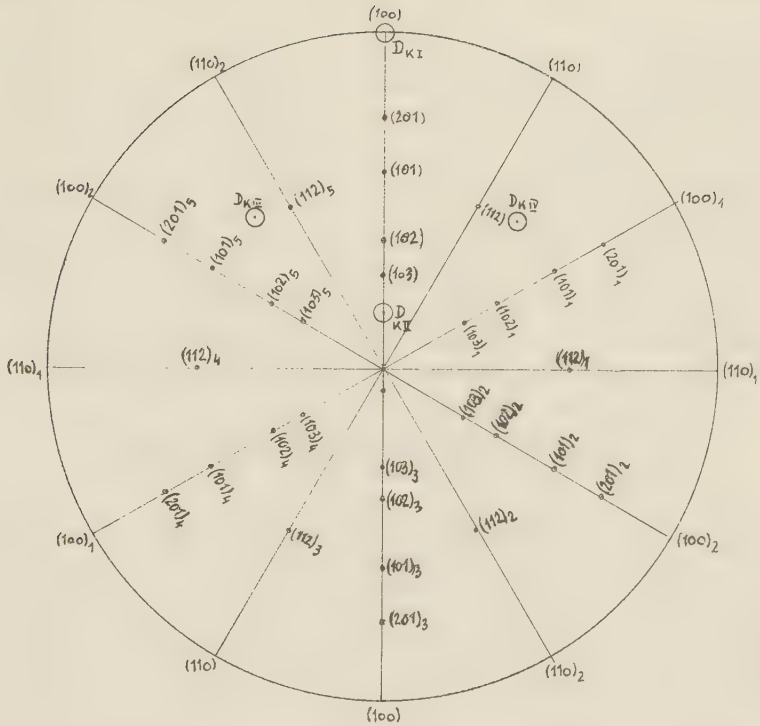


Abb. 7 Der Übersichtlichkeit halber wurden alle gleichberechtigten Ebenen verschiedener Lage nur durch Indexziffern unterschieden. $(hkl)_n$ ist somit eine Ebenenschar, die durch Drehung um $n \cdot 60^\circ$ um die c-Achse mit (hkl) zur Deckung gebracht werden kann.

dass mehrere Kristalle ein und dieselbe Orientierung einnehmen können. Bei grossen Proben ist das wohl auch mit Sicherheit anzunehmen. Nach dem Verhalten von Elektrolytkobalt besitzt Co eine starke Tendenz zur Bildung grosser Kristalle. Bei dem ursprünglichen grossen Präparat, aus dem für die Drehkristallaufnahme das untersuchte Stück abgelöst wurde, handelte es sich deshalb sehr wahrscheinlich um mehrere grosse α -Co-Einkristalle, die wohl auch die bestimmten Orientierungen zueinander besaßen. Die Tatsache, dass hier kein Einkristall vorlag, hängt offenbar mit der Gleichberechtigung der $[111]$ -Richtungen im β -Co zusammen, die an dem kleinen Präparat festgestellt wurde.

Tabelle 6 Reflexe bei Orientierung II

(hkl)	μ_0 0°	μ_1 4.3°	μ_2 8.6°	μ_3 13.0°	μ_4 17.4°	μ_5 22.0°	μ_6 26.7°	μ_7 31.6°	μ_8 36.7°
(100)	-	-	+	-	+	-	-	-	-
(002)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(101)	-	-	+	-	-	-	-	+	-
(102)	-	-	-	-	-	-	-	-	+
(110)	+	-	-	-	-	-	+	-	-
(103)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(200)	-	-	-	-	+	-	-	-	+
(112)	-	-	-	-	-	-	+	-	-
(201)	-	-	+	-	+	-	-	-	-
(004)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 7 Reflexe bei Orientierung III und IV

(hkl)	μ_0 0°	μ_1 4.2°	μ_2 8.5°	μ_3 12.8°	μ_4 17.2°	μ_5 21.7°	μ_6 26.4°	μ_7 31.2°	μ_8 36.3°
(100)	-	-	+	-	-	-	-	-	+
(002)	-	-	-	-	-	-	+	-	-
(101)	-	+	-	-	-	+	-	+	-
(102)	-	-	+	-	+	-	-	-	+
(110)	-	-	-	-	-	-	+	-	-
(103)	-	+	-	-	-	-	-	+	-
(200)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(112)	+	-	-	-	-	-	+	-	-
(201)	-	+	-	-	-	-	-	+	-
(004)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Möglicherweise lag bei der Darstellung dieses Präparates (aus einer Schmelze) bei hohen Temperaturen bereits ein kubischer Einkristall vor, der sich dann in mehrere hexagonale Kristalle umwandelte.

Am besten messbar (Auftreten der meisten Reflexe als Schwärzungsstriche) war Schichtlinie 2 der Orientierung I, die mit Schichtlinie 6 der Orientierungen III u. IV praktisch zusammenfällt. Die Reflexe von Orientierung I und III (bzw. IV), die hier auftraten, lagen - bei kleinen und grossen ϑ -Werten! - innerhalb der oben angegebenen Messgenauigkeit auf der Schichtlinie. Die vorausberechnete

Orientierung dieser Kriställchen zueinander steht also in guter Übereinstimmung mit der tatsächlichen. Das unveränderte Aussehen des Präparats nach mehreren Umwandlungszyklen steht damit in Einklang.

Bei allen Drehkristallaufnahmen wurden keine Reflexe von selbständigen kubischen Kriställchen beobachtet. Der kubische Reflex (200) konnte hierbei überhaupt nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Diejenigen Aufnahmen jedoch, die den Reflex (0004) enthielten, wiesen einen ausserordentlich schwachen, gerade noch erkennbaren Schwärzungsschleier an der Stelle des kubischen Refl. (222) auf. Dieser schwache Reflex verlief (etwa) parallel zur ganzen Längsausdehnung von (0004), es handelte sich also keineswegs um einen Refl. eines selbständigen kubischen Kriställchens der Orientierung $[111] \parallel [0001]$. ^{+) 11} Man muss vielmehr annehmen, dass kleine kubische Bereiche etwa gleichmässig über den gesamten Kristall längs (0001) verteilt vorlagen. In Richtung der c-Achse eines solchen Kristalls folgen also dichtest-gepackte Schichten in zwei verschiedenen Abständen mit den Beträgen $c/2$ und $d_{(111)}$. Die Beobachtung wäre auch durch ein Vorliegen von hexagonalen Bereichen mit verändertem Ebenenabstand $c'/2 = d_{(111)}$, also der schon oben vermuteten α' -Packung, erklärbar.

Die Reflexe mit grossem ϑ des hexagonalen Einkristalls, der als Ausgangspräparat für die letzten Untersuchungen diente, erschienen parallel zum Äquator gestreift, was durch eine starke, annähernd periodische Intensitätsänderung in Richtung ihrer Längsausdehnung bewirkt wurde. Diese Beobachtung kann natürlich nur bei nicht zu grossen Expositionszeiten gemacht werden, da sonst die Reflexe auf dem Film homogen erscheinen. Ausserdem bestanden die Reflexe aus 2 oder 3 schwach gegeneinander versetzten Teilen. Der Kristall war danach makroskopisch aus einzelnen Schichten aufgebaut, die nicht exakt parallel zueinander lagen.

Eine solche Grobstruktur wurde an polykristallinem Material von ANANTHARAMAN und CHRISTIAN ¹² beschrieben. Die Autoren untersuchten elektropoliertes Kobalt und stellten eine Bildung von dünnen Plättchen während der Umwandlung in die β -Form fest. In den einzelnen Kristallkörnern konnten sie meist vier verschiedene Richtungen erkennen, in welchen eine Schichtung dieser Blättchen (sichtbar als Spur derselben in der Präparatoberfläche) vorlag. Bei der Rückumwandlung verschwand diese Schichtung nicht vollkommen, was sie auf eine irreversible, plastische Deformation des polykristallinen Materials zurückführten. Nach ihren Angaben hatten diese Schichten eine Lage, die mit der Habitusene (111) in Einklang stand.

^{+) Präparate, die eine derartige Orientierung besaßen, wurden von M. SAGE beobachtet. ¹¹}

V. J. KEHRER und H. LEIDHEISER⁹ stellten an einem kugelförmigen Einkristall eine Bevorzugung einer [111]-Richtung bei der Umwandlung fest. Danach behielt der ursprüngliche hexagonale Einkristall auch nach mehreren Umwandlungszyklen seine Lage im Raum bei. Die Orientierung wurde hier aus der Symmetrie der Anlaufschicht, die sich bei oberflächlicher Oxydation bildete, ermittelt. Das Aussehen der Anlaufschicht liess ausserdem erkennen, dass der Kristall nach einigen Umwandlungen makroskopisch aus Schichten mit der Lage (0001) aufgebaut war. Rückstrahlungsaufnahmen dieses Kristalls zeigten eine Aufspaltung aller Reflexe mit grossem δ , was wohl auf eine Versetzung der einzelnen Schichten gegeneinander zurückgeführt werden muss. Wenn tatsächlich der ursprüngliche hexagonale Einkristall sich immer wieder zurückbildete, so muss der Unterschied in den Beobachtungen wohl in einer verschiedenen Keimbildung begründet sein. Die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ kann danach durch eine makroskopische Scheitung bezüglich einer oder mehrerer [111]-Richtungen erfolgen. Dass Keime auch bei Umklappvorgängen eine Rolle spielen, scheint ja auch aus der bei den Elektrolytkobaltpräparaten beobachteten Kristallvergrößerung während der Umwandlung hervorzugehen.

Schlussfolgerungen

Die Beobachtungen stehen ausnahmslos in Einklang mit den Vorstellungen über Umklappvorgänge. Sowohl die Orientierungen, wie auch die Wirkungen von Verunreinigungen und Störungen im idealen Kristallaufbau entsprechen den danach zu erwartenden Erscheinungen. Besonders die ausserordentlich starke Reaktionshemmung, die infolge von Gitterstörungen auftreten kann, legt nahe, dass hier kein gewöhnlicher Umwandlungsmechanismus vorliegt. Über die mikroskopischen Vorgänge bei der Umwandlung können auf Grund der hier angestellten Untersuchungen natürlich keine sicheren Aussagen gemacht werden.

Es sei nochmals erwähnt, dass die Umwandlung hier bei allen Präparaten unter Wasserstoffatmosphäre ablief. Eine nachträgliche Veränderung - etwa Vervollständigung der Rückumwandlung -, wenn sich ein Präparat längere Zeit bei Zimmertemperatur an der Luft befand, konnte nicht festgestellt werden. Ein Einfluss des Wasserstoffs auf die Umwandlung könnte jedoch aus der Tatsache abgeleitet werden, dass der für die Umwandlung verwendete hexagonale Einkristall zuerst keinerlei kubische Reflexe erkennen liess, der nach einem bzw. mehreren Umwandlungszyklen erhaltene verzwilligte Polykristall jedoch den beschriebenen, schwachen Reflex (222) lieferte. Ausserdem besass auch das untersuchte granuliert Kobalt (siehe S. 7 !) - das wahrscheinlich nicht unter H_2 -Atmosphäre hergestellt worden war - keine feststellbaren kubischen Anteile. Führt man das auf An- bzw. Abwesenheit von Wasserstoff im Kristallgitter des Präparats zurück, so würde dieser wie andere Verunreinigungen die Umwandlung hemmen. Untersuchungen in dieser Richtung wurden von J. DRAIN, R. BRIDELL und A. MICHEL¹³

durchgeführt. Die Autoren berichten über einen starken Anstieg der Umwandlungstemperatur (für die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$) bei Gegenwart von Wasserstoff gegenüber derjenigen, die bei Hochvakuum gemessen wird. Unter Wasserstoffatmosphäre ermittelten sie - in guter Übereinstimmung mit eigenen Messungen - eine Umwandlungstemperatur von 470° (Hysterese bis 170°); für die entsprechende Temperatur bei Hochvakuum wird 408° angegeben. Eine ähnliche, jedoch schwächere Wirkung soll auch Stickstoff besitzen.

Die starken und mannigfaltigen Hemmungen, welchen ein Umklappvorgang unterworfen sein kann, geben auch eine Erklärung für die eingangs erwähnten Beobachtungen über das Verhalten der Korksäure. Wenn es sich um eine thermodynamisch stabile Modifikation handelt, die durch einen Umklappvorgang entsteht, so kann ihr Existenzbereich nur zwischen etwa 90 und 133° liegen. In Anbetracht der starken Hysterese bei der Kobaltumwandlung erscheint eine Verzögerung eines Umklappvorganges über diesen relativ sehr engen Temperaturbereich ohne weiteres möglich.

Zusammenfassung

Röntgenographische Untersuchungen ergaben, dass die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung des Kobalts bei pulverförmigen Präparaten immer innerhalb eines relativ breiten Temperaturintervalls verläuft. In diesem Temperaturbereich, dessen Lage und Breite von der Beschaffenheit der Präparate abhängt, ist die Menge an gebildeter β -Form bei einem bestimmten, sehr feinpulvrigen Präparat praktisch nur von der Temperatur und nicht von der Erhitzungszeit abhängig. Präparate deren Kristalle von der Grössenordnung 10^{-5} cm sind, erreichen erst oberhalb 700° die vollständige Umwandlung in die β -Form. Eine Rückumwandlung setzt bei solchen Präparaten nur dann teilweise ein, wenn durch Temperung bei höheren Temperaturen ($\sim 1000^{\circ}$) eine Rekristallisation zu grösseren Kriställchen erreicht wird. Sie bleibt bei pulverförmigem Kobalt immer sehr unvollständig. Die starke Hemmung der Umwandlung musste auf Gitterstörungen zurückgeführt werden, die bei feinen Pulvern naturgemäss gross sind. Es wurden deshalb weitere Untersuchungen an Elektrolytkobalt vorgenommen.

Zylindrische Elektrolytkobaltpräparate konnten durch kathodische Abscheidung von Co auf Platindraht hergestellt werden. Bei wechselnder Zusammensetzung der Elektrolytbäder und unter verschiedenen Bedingungen wurden drei Texturen erhalten. Es handelte sich dabei um Fasertexturen, deren Faserachsen die Richtungen [001], [210] oder [100] besaßen und mit der Zylinderachse des Präparats zusammenfielen. Eine Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Art der Textur bestand nicht. Es konnte festgestellt werden, dass die Umwandlung durch Gitterstörungen sehr stark gehemmt wird. Immer dann, wenn bei der Abscheidung des Elektrolytkobalts die Möglichkeit zur Adsorption von Kobalhydroxyd bestand (starke primäre oder sekundäre Inhibition), war die Umwandlung des erhaltenen Präparats stark gehemmt. Da die Umwandlung unter H_2 -Atmosphäre untersucht wurde, waren die Gitterstörungen, die durch die nachträgliche Reduktion des Kobalhydroxyds bzw. -oxyds hinterlassen wurden, die eigentliche Ursache der Umwandlungshemmung. Durch Temperung werden schliesslich diese Störungen weitgehend beseitigt. Alle Präparate, die entweder von vornherein oder nach Temperung leicht umwandelbar waren hatten eine sehr grobkristalline Beschaffenheit oder wurden während der ersten Umwandlung grobkristallin. Schwer umwandelbare Präparate zeigten unterhalb 800° keine starke Kristallvergrößerung.

Schliesslich wurde noch ein hexagonaler Einkristall mehreren Umwandlungszyklen unterworfen und mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen festgestellt, dass dabei mehrere hexagonale Kristalle entstehen, deren Orientierungen aus einem zunächst entstehenden kubischen Einkristall berechnet werden können, wenn man den Umwandlungsvorgang als ein Gleiten der dichtest-gepackten Schichten (111) bzw. (0001) auffasst. Beim Erhitzen eines hexagonalen Einkristalls entsteht ein

kubischer Kristall, dessen eine $[111]$ -Richtung die Lage der ursprünglichen c -Achse einnimmt. Bei der Rückumwandlung sind dann nur solche hexagonale Kriställchen vorhanden, die mit ihren c -Achsen in den Richtungen der Würfel-diagonalen des zwischendurch auftretenden kubischen Kristalls liegen. Die im wesentlichen hexagonalen Kristalle liessen an dem sehr schwach auftretenden (222) -Reflex erkennen, dass kleine kubische Bereiche als Stapelfehler etwa gleichmässig verteilt längs der $[0001]$ -Richtung vorhanden waren.

Verzeichnis der angeführten Literaturstellen

- 1) H. KLEMENT, Diplomarbeit 1957, Phys.-Chem. Inst. Univ. München.
- 2) G.-M. SCHWAB u. E. SCHWAB-AGALLIDIS, Naturw. 29, 134 (1941).
- 3) L. KOFLER, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., Sept. 1943, 873.
- 4) G.-M. SCHWAB u. M. DEFFNER, Nature 167, 240 (1941).
- 5) W. LUDWIG, Diplomarbeit 1957, Phys.-Chem. Inst. Univ. München.
- 6) K. AOTANI, Ibaraki Univ., Japan; Ref.: Chem. Abstr. 8922 (1951).
- 7) H. NOWOTNY u. R. JUZA, Z. anorg. allg. Chem. 253 (1945), 104.
- 8) H. FISCHER, "Elektrokristallisation".
- 9) V. J. KEHRER u. H. LEIDHEISER Jr., J. Amer. chem. soc., 21, 270 (1953).
- 10) H. BIBRING u. F. SÉBILLEAU, Compt. rend. 239, 54 (1954).
- 11) M. SAGE, Compt. rend. 230, 1354, 3/4, (1950).
- 12) T. R. ANANTHARAMAN u. I. W. CHRISTIAN, Oxford, Inorg. Chem. Labor., Phil. Mag. [7] 43. 1338 (1952); Zentralb. 9, 8832 (1956)
- 13) J. DRAIN, R. BRIDELL u. A. MICHEL, Bull. soc. chim. France 1954, 828-30.

Lebenslauf

Als Sohn des Rektors Arnold Ludwig wurde ich am 26. Juni 1930 in Laband (Schlesien) geboren. Dort besuchte ich bis zum Übertritt in die Oberrealschule in Gleiwitz im September 1941 die Volksschule II. Nach dem Russeneinmarsch im Januar 1945 siedelte ich mit meinen Eltern nach Bayern. Meine weitere Ausbildung erfolgte dann an der Oberrealschule in Landshut, wo ich im Juni 1950 die Reifeprüfung bestand. Im November desselben Jahres begann ich das Chemiestudium an der Hochschule in Regensburg und besuchte diese bis zur mündlichen Diplomprüfung, die ich im Juli 1956 an der Universität in München ablegte. Am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab eine Diplomarbeit über "Die Modifikationen der Korksäure" und eine Arbeit, "Untersuchungen zur allotropen Umwandlung des Kobalts", als Dissertation an. Seit April 1959 bin ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität Zürich als Assistent beschäftigt.

